



European Patent  
Office

**SUPPLEMENTARY  
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number

EP 99 93 320

Copy

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
(1) X, P ✓	GB 2 325 473 A (UNIVERSITY OF HOUSTON) 25 November 1998 (1998-11-25) * claims 1,5,8 *	1	G03F1/08 H01L21/027 G03F1/14
(2) A ✓	EP 0 605 814 A (IBM) 13 July 1994 (1994-07-13) * claims 1,17 *	1	
-----			
TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)			
G03F			
RECEIVED AUG 20 2001 TC 1700			
<p>The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.</p>			
1	Place of search	Date of completion of the search	Examiner
EPO FORM 1503 03/82 (PA/C04)	THE HAGUE	9 July 2001	Vanhecke, H
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : Intermediate document			

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 99 93 3200

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

09-07-2001

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2325473 A	25-11-1998	US 6063246 A		16-05-2000
		JP 11040496 A		12-02-1999
EP 605814 A	13-07-1994	US 5470661 A		28-11-1995
		DE 69304503 D		10-10-1996
		JP 2553310 B		13-11-1996
		JP 7242493 A		19-09-1995
		US 5569501 A		29-10-1996

**PCT****REQUEST**

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum) HOY24PCT536

**Box No. I TITLE OF INVENTION**

PHOTMASK BLANK, PHOTOMASK, METHODS OF MANUFACTURING THE SAME AND METHOD OF FORMING MICROPATTERN

**Box No. II APPLICANT**

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

HOYA CORPORATION  
7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku,  
Tokyo 161-0032, JAPAN

This person is also inventor.

Telephone No.  
03-3952-1151

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

**Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)**

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Masaru MITSUI  
c/o HOYA CORPORATION  
7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku,  
Tokyo 161-0032, JAPAN

This person is:

applicant only

applicant and inventor

inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

**Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE**

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

agent  common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Setuo ANIYA  
Tohru YUI  
Hitoshi KIYONO

SF Ikebukuro Eastern Bldg., 7-5 Higasiikebukuro 1-chome,  
Toshima-ku, Tokyo 170-0013, JAPAN

Telephone No.  
03-3981-4131

Facsimile No.  
03-3981-9177

Teleprinter No.

Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

## Continuation of Box No. III

## FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

*If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.*

Name and address: (*Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.*)

Haruhiko YAMAGATA  
c/o HOYA CORPORATION  
7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku,  
Tokyo 161-0032, JAPAN

This person is:

- applicant only  
 applicant and inventor  
 inventor only (*If this check-box is marked, do not fill in below.*)

State (*that is, country*) of nationality:  
JAPANState (*that is, country*) of residence:  
JAPAN

This person is applicant  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (*Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.*)

Masao USHIDA  
c/o HOYA CORPORATION  
7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku,  
Tokyo 161-0032, JAPAN

This person is:

- applicant only  
 applicant and inventor  
 inventor only (*If this check-box is marked, do not fill in below.*)

State (*that is, country*) of nationality: JAPANState (*that is, country*) of residence: JAPAN

This person is applicant  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (*Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.*)

This person is:

- applicant only  
 applicant and inventor  
 inventor only (*If this check-box is marked, do not fill in below.*)

State (*that is, country*) of nationality:State (*that is, country*) of residence:

This person is applicant  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (*Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.*)

This person is:

- applicant only  
 applicant and inventor  
 inventor only (*If this check-box is marked, do not fill in below.*)

State (*that is, country*) of nationality:State (*that is, country*) of residence:

This person is applicant  all designated States  all designated States except the United States of America  the United States of America only  the States indicated in the Supplemental Box

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

**Box No. V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (*mark the applicable check-boxes; at least one must be marked*):

**Regional Patent**

- AP** **ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- EA** **Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- EP** **European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- OA** **OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (*if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line*)

**National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):**

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE United Arab Emirates .....                  | <input type="checkbox"/> LR Liberia .....                                   |
| <input type="checkbox"/> AL Albania .....                               | <input type="checkbox"/> LS Lesotho .....                                   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia .....                               | <input type="checkbox"/> LT Lithuania .....                                 |
| <input type="checkbox"/> AT Austria .....                               | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg .....                                |
| <input type="checkbox"/> AU Australia .....                             | <input type="checkbox"/> LV Latvia .....                                    |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan .....                            | <input type="checkbox"/> MA Morocco .....                                   |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina .....                | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova .....                       |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados .....                              | <input type="checkbox"/> MG Madagascar .....                                |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria .....                              | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia ..... |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil .....                                | <input type="checkbox"/> MN Mongolia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus .....                               | <input type="checkbox"/> MW Malawi .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CA Canada .....                                | <input type="checkbox"/> MX Mexico .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein .....  | <input type="checkbox"/> NO Norway .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CN China .....                                 | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand .....                               |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica .....                            | <input type="checkbox"/> PL Poland .....                                    |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba .....                                  | <input type="checkbox"/> PT Portugal .....                                  |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic .....                        | <input type="checkbox"/> RO Romania .....                                   |
| <input type="checkbox"/> DE Germany .....                               | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation .....                        |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark .....                               | <input type="checkbox"/> SD Sudan .....                                     |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica .....                              | <input type="checkbox"/> SE Sweden .....                                    |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia .....                               | <input type="checkbox"/> SG Singapore .....                                 |
| <input type="checkbox"/> ES Spain .....                                 | <input type="checkbox"/> SI Slovenia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> FI Finland .....                               | <input type="checkbox"/> SK Slovakia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom .....                        | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone .....                              |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada .....                               | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia .....                               | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan .....                              |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana .....                                 | <input type="checkbox"/> TR Turkey .....                                    |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia .....                                | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago .....                       |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia .....                               | <input type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania .....               |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary .....                               | <input type="checkbox"/> UA Ukraine .....                                   |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia .....                             | <input type="checkbox"/> UG Uganda .....                                    |
| <input type="checkbox"/> IL Israel .....                                | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America .....       |
| <input type="checkbox"/> IN India .....                                 | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland .....                               | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam .....                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan .....                      | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia .....                                |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya .....                                 | <input type="checkbox"/> ZA South Africa .....                              |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan .....                            | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe .....                                  |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea ..... |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea .....          |   |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan .....                            |   |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia .....                           |   |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka .....                             |   |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- .....
- .....

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except the designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (*Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.*)

<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 31 July 1998	10-217433	JAPAN		
item (2)				
item (3)				

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (*only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office*) identified above as item(s): (1)

\* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

#### Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

<b>Choice of International Searching Authority (ISA)</b> <i>(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</i>  ISA / JP	<b>Request to use results of earlier search: reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):</b>  Date (day/month/year)      Number      Country (or regional Office)		
--	--	--	--

#### Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains the following <b>number of sheets</b> :	This international application is <b>accompanied by</b> the item(s) marked below:
request :4 description (excluding sequence listing part) :29 claims :5 abstract :1 drawings :9 sequence listing part of description :	1. <input type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation paper <input checked="" type="checkbox"/> paper with patent stamp equivalent to the fee <input checked="" type="checkbox"/> paper proving that fee has been paid to the International Office Account 9. <input checked="" type="checkbox"/> other (specify): priority document mailing request
<b>Total number of sheets</b> :48	

<b>Figure of the drawings which should accompany the abstract:</b>	<b>Language of filing of the international application:</b>
--	---

#### Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

*Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).*

Setuo ANIYA  
Tohru YUI  
Hitoshi KIYONO

For receiving Office use only

1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	<input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /JP	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau:

## 願書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

国際出願番号	PCT 38-7-99 受領印
国際出願日	
(提出印)	
出願人又は代理人の登録番号 (登録する場合、最大12字) HOY24PCT536	

## 第Ⅰ項 発明の名称

フォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法並びに微細パターン形成方法

## 第Ⅱ項 出願人

氏名(本名)及びあて名: (姓・名の順に記載; 本人が公式の完全な名前を記載するときは姓後ろ及び名前も記載)

ホーヤ株式会社

HOYA CORPORATION

〒161-0032 日本国東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku,  
Tokyo 161-0032, Japan

この欄に記載した者は、  
発明者でもある。

電話番号:

03-3952-1151

ファクシミリ番号:

加入電信番号:

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(都名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の  
すべての指定国  未記入を除くすべての指定国  未記入のみ  未記入に記載した指定国  
指定国についての出願人である:

## 第Ⅲ項 その他の出願人又は発明者

氏名(本名)及びあて名: (姓・名の順に記載; 本人が公式の完全な名前を記載するときは姓後ろ及び名前も記載)

三井 勝 MITSUI Masaru

〒161-0032 日本国東京都新宿区中落合2丁目7番5号

ホーヤ株式会社内

C/O HOYA CORPORATION

7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku,  
Tokyo 161-0032, Japan

この欄に記載した者は  
次に該当する:

出願人のみである。

出願人及び発明者である。

発明者のみである。  
(ここでレ印を押したものと  
は、以下に記入しないことを)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(都名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の  
すべての指定国  未記入を除くすべての指定国  未記入のみ  未記入に記載した指定国  
指定国についての出願人である:

その他の出願人又は発明者が投票で記載されている。

## 第Ⅳ項 イセヨリ人又は共通の代表者、通知のあて名

代理人  共通の代表者

次に記載された者は、調査機関において出願人のために行動する:

氏名(本名)及びあて名: (姓・名の順に記載; 本人が公式の完全な名前を記載するときは姓後ろ及び名前も記載)

電話番号:

9136 弁理士 阿仁屋 節雄 ANIYA Setuo

03-8981-4131

9013 弁理士 油井 透 YUI Tohru

ファクシミリ番号:

10525 弁理士 清野 仁 KIYONO Hitoshi

03-8981-9177

〒170-0013 日本国東京都豊島区東池袋1丁目7番5号

加入電信番号:

池袋イースタンビル5階

5F Ikebukuro Eastern Bldg., 7-5 Higashiikebukuro 1-chome,  
Toshima-ku, Tokyo 170-0013, Japan

代理人又は共通の代表者が選ばれておらず、上記欄内に特に通知が選択されるあて名を記載している場合は、レ印を付す

様式PCT/RG/101(第1用紙)(1987年1月、実施:1988年1月)

第三項の範囲 ものの出願人又は発明者	
この範囲を使用しないときは、この用紙を複数に含めないこと。 氏名(姓名)及びて名: (姓・名の順に記載; 基人は公式の完全な名前を記載; あて名は別表番号及び固名も記載)	
<p>山形 晴彦 YAMAGATA Haruhiko 〒161-0032 日本国東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内 C/O HOYA CORPORATION 7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 161-0032, Japan</p>	<p>この欄に記載した者は、 次に該当する:</p> <p><input type="checkbox"/> 出願人のみである。 <input checked="" type="checkbox"/> 出願人及び発明者である。 <input type="checkbox"/> 発明者のみである。 (以下に記入しないこと)</p>
国籍(国名): 日本国 JAPAN 住所(国名): 日本国 JAPAN	
この欄に記載した者は、次の 指定国についての出願人である: 氏名(姓名)及びて名: (姓・名の順に記載; 基人は公式の完全な名前を記載; あて名は別表番号及び固名も記載)	
<p>牛田 正男 USHIDA Masao 〒161-0032 日本国東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内 C/O HOYA CORPORATION 7-5, Nakaochiai, 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 161-0032, Japan</p>	<p>この欄に記載した者は、 次に該当する:</p> <p><input type="checkbox"/> 出願人のみである。 <input checked="" type="checkbox"/> 出願人及び発明者である。 <input type="checkbox"/> 発明者のみである。 (以下に記入しないこと)</p>
国籍(国名): 日本国 JAPAN 住所(国名): 日本国 JAPAN	
この欄に記載した者は、次の 指定国についての出願人である: 氏名(姓名)及びて名: (姓・名の順に記載; 基人は公式の完全な名前を記載; あて名は別表番号及び固名も記載)	
国籍(国名): 住所(国名):	
この欄に記載した者は、次の 指定国についての出願人である: 氏名(姓名)及びて名: (姓・名の順に記載; 基人は公式の完全な名前を記載; あて名は別表番号及び固名も記載)	
国籍(国名): 住所(国名):	
この欄に記載した者は、次の 指定国についての出願人である: 氏名(姓名)及びて名: (姓・名の順に記載; 基人は公式の完全な名前を記載; あて名は別表番号及び固名も記載) その他の出願人又は発明者が他の範囲に記載されている。	

## 第 V 国の指定

原則 4.9 (a) の規定に基づき次の国を指定 (選択する□に印を付けること; タブと6つの中□に印を付けること)。  
並に次項中印

- A P A R I P O R T U G A L : C H ガーナ Ghana, C M ガンビア Gambia, K E ケニア Kenya, L S レソト Lesotho, MW マラウイ Malawi, S D スーダン Sudan, S Z スワジラン Swaziland, U G ウガンダ Uganda, Z W ジンバブエ Zimbabwe 及びヘラレプロトコルと特許権力条約の締約国である他の国
- E A ユーラシア特許： A M アルメニア Armenia, A Z アゼルバイジャン Azerbaijan, B Y ベラルーシ Belarus, KG キルギスタン Kyrgyzstan, K Z カザフスタン Kazakhstan, MD モルドバ Republic of Moldova, R U ロシア連邦 Russian Federation, T J タジキスタン Tajikistan, T M トルクmenistan Turkmenistan, H G ヒュンザ特許事務所と特許権力条約の締約国である他の国
- E P ヨーロッパ特許： A T オーストリア Austria, B E ベルギー Belgium, C H and L I スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, D E ドイツ Germany, DK デンマーク Denmark, E S スペイン Spain, F I フィンランド Finland, F R フランス France, G B 英国 United Kingdom, G R ギリシャ Greece, I E アイルランド Ireland, I T イタリア Italy, L U ルクセンブルグ Luxembourg, M C モロコモロ Morocco, N L オランダ Netherlands, P T ポルトガル Portugal, S E スウェーデン Sweden, H G ヒュンザ特許事務所と特許権力条約の締約国である他の国
- O A O A P I 特許： B F ブルキナ・ファソ Burkina Faso, B J ベニン Benin, C P 中央アフリカ Central African Republic, C G コンゴ Congo, C I カリエール Côte d'Ivoire, C M カメルーン Cameroon, G A ガボン Gabon, G N ギニア Guinea, M L マリ Mali, M R モーリタニア Mauritania, N E ニジェール Niger, S N セネガル Senegal, T D チャード Chad, T G トーゴ Togo, H G ヒュンザ特許事務所と特許権力条約の締約国である他の国 (他の選択の複数又は複数を求める場合は上記欄に記入する)

## 第 VI 国の指定 (他の選択の複数又は複数を求める場合には空欄にて記入する)

- A L アルバニア Albania  
 A M アルメニア Armenia  
 A T オーストリア Austria  
 A U オーストラリア Australia  
 A Z アゼルバイジャン Azerbaijan  
 B A ボスニア・ヘルツェゴビナ Bosnia and Herzegovina
- B B バルバドス Barbados  
 B G ブルガリア Bulgaria  
 B R ブラジル Brazil  
 B Y ベラルーシ Belarus  
 C A カナダ Canada  
 C H and L I スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein
- C N 中国 China  
 C U キューバ Cuba  
 C Z チェコ Czech Republic  
 D E ドイツ Germany  
 D K デンマーク Denmark  
 E E エストニア Estonia  
 E S スペイン Spain  
 F I フィンランド Finland  
 G B 英国 United Kingdom  
 G E グルジア Georgia  
 G H ガーナ Ghana  
 G M ガンビア Gambia  
 G W ギニアビサウ Guinea-Bissau  
 H U ハンガリー Hungary  
 I D インドネシア Indonesia  
 I L イスラエル Israel  
 I S アイスランド Iceland  
 J P 日本 Japan  
 K E ケニア Kenya  
 K G キルギスタン Kyrgyzstan  
 K R 韓国 Republic of Korea  
 K Z カザフスタン Kazakhstan  
 L C セントルシア Saint Lucia  
 L K スリ・ランカ Sri Lanka  
 L R リベリア Liberia  
 L S レソト Lesotho  
 L T リトアニア Lithuania
- L U ルクセンブルグ Luxembourg  
 L V ラトヴィア Latvia  
 M D モルドバ Republic of Moldova  
 M G マダガスカル Madagascar  
 M K マケドニア旧ユーゴスラヴィア The former Yugoslav Republic of Macedonia
- M N モンゴル Mongolia  
 M W マラウイ Malawi  
 M X メキシコ Mexico  
 N O ノルウェー Norway  
 N Z ニュージーランド New Zealand  
 P L ポーランド Poland  
 P T ポルトガル Portugal  
 R O ルーマニア Romania  
 R U ロシア連邦 Russian Federation  
 S D スーダン Sudan  
 S E スウェーデン Sweden  
 S G シンガポール Singapore  
 S I スロヴェニア Slovenia  
 S K スロヴァキア Slovakia  
 S L シエラレオネ Sierra Leone  
 T J タジキスタン Tajikistan  
 T M トルクmenistan Turkmenistan  
 T R トルコ Turkey  
 T T トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago  
 U A ウクライナ Ukraine  
 U G ウガンダ Uganda  
 U S 米国 United States of America
- U Z ウズベキスタン Uzbekistan  
 V N ヴィエトナム Viet Nam  
 Y U ユーゴスラビア Yugoslavia  
 Z W ジンバブエ Zimbabwe

以下の□は、この様式の施行後で特許権力条約の締約国となった国を指定 (国内登録のために) するためのものである

- 

出題人は、上記の指定に加えて、原則 4.9 (b) の規定に基づき、特許権力条約の下で認められる全ての国の指定を行う。

の国の指定を除く。

ただし、  
 出題人は、これらの追加される指定が確認を要件としていること、並びに優先日から 15 月を超過する前にその確認がなされない指定は、この規定の施行時に、出題人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。(指定の日時は、指定を確定する通知の提出と指定手続料及び確認手続料の納入からなる。この場合は、優先日から 15 月以内に受取官庁へ提出されなければならない。)

第 VI 特別 伝達先を複数主張する		他の優先権の主張（先の出願）が送記欄に記載されて	
下記の先の出願に基づき優先権を主張する			
国 (その国において又はその国について先の出願がされた)	先 出願の出願日 (日、月、年)	先の出願の出願号	先の出願を受理した官庁名 (広域庁又は国際出願の場合のみ記入)
(1) 日本国 JAPAN	31. 07. 98	平成10年特許願 第217433号	
(2)			
(3)			

先の出願の出願書類が、本件国際出願の受理官庁（日本特許庁）で施行される場合であって、優先権書類送付請求書を本件国際出願に添付するときは、次の□に印を付すこと。

上記（1）の番号の先の出願のうち、上の（1）の番号のものについては、出願書類の出願書類  
添付し国際事務局へ添付することを、受取官庁（日本特許庁の直轄）に対して請求している。(1)

第 VI 特別 国際出願主を特定する	I S A / J P
国際特許用意機関（I S A）の選択 上記選択を実現による別の機関（広域・国際又はその他）が完全に実施又は請求されており、可能な限り当該機関の結果を今後の国際戻査の基 準としていることを請求する場合に記入する。先の戻査に照応する出願（方しくはその範囲）又は実施する戻査請求を表示することにより、当該先の実施又は請求を特定 する。 国名（又は広域官庁）	出願日（日、月、年）  出願番号

第 VII 特別 請求合併	
この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。	この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。

1. 附書 ..... 4 枚  
2. 明細書 ..... 29 枚  
3. 請求の範囲 ..... 5 枚  
4. 要約書 ..... 1 枚  
5. 図面 ..... 9 枚  
合計 48 枚

- 1.  指定の記名押印された委任状
- 2.  包括委任状の写し
- 3.  記名押印（署名）の氏名者
- 4.  優先権書類（上記第2欄の（）の番号を記載する）：
- 5.  手数料計算算用紙
- 6.  添付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書類
- 7.  国際事務局の回復への添込みを証明する書類
- 8.  寄託した微生物に関する書類
- 9.  スクレオチド及び／又はアミノ酸配列リスト  
(フレキシブルディスク)
- 10.  その他（例えば、優先権書類送付請求書と具体的に連絡する）：

#### 優先権書類送付請求書

裏面とともに公表する旨として 第 \_\_\_\_\_ 頁 を表示する（図面がある場合）

3. 特別 送り出された書類の自己名押印

各人の氏名（名前）を記載し、その次に押印する。

阿仁屋 節雄 

清野 仁 

油井 透 

1. 國際出願として提出された書類の実質の受理の日	受理官庁自己入欄	
3. 國際出願として提出された書類を減免する書類又は圖面であって その後回函内に提出されたものの実質の受理の日（訂正日）	2. 國回 <input type="checkbox"/> 受理された <input type="checkbox"/> 不足回函がある	
4. 特許権力者外第11条(2)に基づく必要な補完の範囲内の受理の日		
5. 出願人により特定された I S A / J P	6. <input type="checkbox"/> 現実手段が未払いにつき、回函戻査欄に 請求用紙を送付していない	

記録原本の受理日  
協定PCT/R0/101 (黒枠用紙) (1994年1月, 対象1998年1月)

PCT

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 G03F 1/08, H01L 21/027	A1	(11) 国際公開番号 WO00/07072  (43) 国際公開日 2000年2月10日(10.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04124		(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年7月30日(30.07.99)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/217433 1998年7月31日(31.07.98)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ホーヤ株式会社(HOYA CORPORATION)[JP/JP] 〒161-0032 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 Tokyo, (JP)		Priority Document
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 三井 勝(MITSUI, Masaru)[JP/JP] 山形晴彦(YAMAGATA, Haruhiko)[JP/JP] 牛田正男(USHIDA, Masao)[JP/JP] 〒161-0032 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 阿仁屋節雄, 外(ANIYA, Setuo et al.) 〒170-0013 東京都豊島区東池袋1丁目7番5号 池袋イースタンビル5階 Tokyo, (JP)		
(54)Title: PHOTOMASK BLANK, PHOTOMASK, METHODS OF MANUFACTURING THE SAME, AND METHOD OF FORMING MICROPATTERN		
(54)発明の名称 フォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法並びに微細パターン形成方法		
<b>(57) Abstract</b> A method for manufacturing a photomask blank (1) comprising forming a three-layer structure including thin films (3, 4, 5) of CrN/CrC/CrON on a transparent substrate (2) by reactive sputtering by the use of a sputtering target provided in a vacuum chamber, wherein the thin films are formed in an atmosphere of a mixture gas containing helium, and the rate of flow of the helium in the mixture gas is controlled so that the grain size of the CrC thin film which has the largest thickness may range from 3 to 7 nm. Such a photomask blank includes thin films of low film stress, has a good film quality, and can be produced with high yield and mass-produced.		
<p>a</p> <p>b</p> <p>c</p> <p>2 ... TRANSPARENT SUBSTRATE 3 ... CrN (FIRST LIGHT-SHIELDING FILM) 4 ... CrC (SECOND LIGHT-SHIELDING FILM) 5 ... CrON (ANTIREFLECTION FILM)</p>		

真空チャンバ内にスパッタターゲットを配置し、反応性スパッタ法により透明基板(2)上に、CrN/CrC/CrONの3層構造の薄膜(3), (4), (5)を形成してフォトマスクブランク(1)を得るに当たり、前記薄膜をヘリウムを含有する混合ガス雰囲気中にて形成し、最も膜厚の大きいCrC薄膜の結晶粒径が3~7nmになるよう混合ガス中に占めるヘリウムガス流量を制御する。これにより、低膜応力の薄膜を有し、膜質が良好で、高歩留まり且つ量産可能なフォトマスクブランクを得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルベニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スードン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロ伐キア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英國	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LJ	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TG	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	マダガスカル	TT	トーチー
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TZ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TR	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	共和国		TT	トリニダッド・トバゴ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	VN	ヴィエトナム
CN	中国	IS	イスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		

## 明細書

### フォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法並びに微細パターン形成方法

5

#### 技術分野

本発明は、半導体集積回路装置等の製造プロセスにおける微細加工の際に、フォトリソグラフィー法のマスクとして使用されるフォトマスク及びフォトマスクの素材であるフォトマスクブランク、並びに、それらを製造する方法に関する。

10

#### 背景技術

現在、半導体集積回路装置を製造する際に配線その他の領域の形成プロセスにおいてフォトリソグラフィー技術が適用されている。フォトリソグラフィー工程において露光の原版として使用されるフォトマスクブランクとしては、透明基板上にクロム (Cr) の遮光膜を形成した基本構成、あるいは、露光光による遮光膜表面での反射を防止するために、更に酸化窒素クロム (CrON) 膜などの反射防止膜を積層させた複数層構造を有するフォトマスクブランクが知られている。

20

このようなフォトマスクブランクを製造する場合、スパッタターゲットが配置された真空チャンバ内に透明基板を導入し、反応性スパッタ法により透明基板上に遮光膜を成膜する方法が採られている。このような成膜方法において、フォトマスクブランクの生産性を上げるために、スパッタ電力をあげて成膜を行うことが考えられる。しかし、スパッタ電力を

25

上げると、成膜速度すなわち堆積速度は速くなるものの、ターゲット中に不純物が存在していた場合、成膜後の薄膜中ににおけるパーティクルの発生頻度が増加し、歩留まりが低下する可能性がある。

5 そこで、高歩留まりによる生産性向上を目的として、成膜速度すなわち堆積速度を下げるために、スパッタ電力を下げるということを本発明者は検討した。しかし、単にスパッタ条件として、パワー（スパッタ電力）を下げる点のみに着目すると、以下のような問題点が新たに発生することが明らか  
10 になった。

すなわち、フォトマスクブランクを構成する薄膜の成膜速度をそれぞれ遅くすると、概して、透明基板上に堆積する膜の結晶粒が大きくなり、それに伴い、結晶粒同士が引っ張り合うために極度の膜応力が発生することが判明した。膜応力発生のメカニズムについては定かではないが、膜の堆積速度に起因しているとも想定される。そして、特に、クロム系の薄膜により構成されるフォトマスクブランク、例えば、3層構造を有するCrN/CrC/CrONのような構成を有するフォトマスクブランクの場合、最も膜厚の大きいCrCにおいて、この問題が深刻化することが明らかとなつた。さらに、本発明者らが考察した結果、膜応力は、薄膜を形成する真材料にも大きく影響されることがわかつた。特に、クロム系薄膜の場合、クロムに炭素を含む炭化クロム膜や、クロムに酸素を含む酸化クロム膜の場合、この応力の問題が深刻化することが明らかとなつた。  
20  
25

一連の製造工程を経て製造された、前述したような膜応力

を有する薄膜を含んでなるフォトマスクブランク、並びに、それをバターニングして得られたフォトマスクにおいては、引っ張り応力が発生してしまい、基板そりが発生している。したがって、このようなフォトマスクブランクからフォトマスクを作成すると、バターニング精度が設計通りにならず、不良品を生産してしまうおそれがある。すなわち、半導体集積回路装置の製造においては、配線設計が重要であって、このようなフォトマスクを使用して半導体ウェハ等にパターンを転写すると、設計通りのパターンが半導体ウェハ上に形成されず、回路の動作不良の原因となるため、このようなフォトマスクは使用できずに不良品になってしまいます。

そこで、本願発明者は、前述したような低パワーでのスパッタ法による成膜条件下で形成される薄膜における膜応力の問題を回避できるフォトマスクブランクの製造方法について検討した。

フォトマスクブランクを構成する薄膜の膜質は、スパッタ電力の条件を除き、以下のスパッタ条件に基づいて決定されるものであって、それぞれのパラメーターについて本願発明者は検討および実験を行った。

まず、スパッタに使用されるガス圧について検討を行った。このとき、スパッタ条件としてガス圧のみに着目し、他のパラメーターを一定値に設定して、実験及び検討を行った。

第11図に透明基板上にCrN/CrC/CrONを形成したフォトマスクブランクにおいて、CrCを形成する際のガス圧と、膜応力に起因した基板反りの変化量との関係を示す特性図を示す。ここで基板反りの変化量は、平坦度変化量

とし、この平坦度変化量は、透明基板の平坦度を初期値とし、その初期値の平坦度と透明基板上に薄膜を形成したときの平坦度との差とした。平坦度変化量の符号は、-（マイナス）の場合に引張応力的変化を、+（プラス）の場合に圧縮応力的変化を示すものとする。なお、平坦度は、TROPEL社製AS8010によって測定した。この特性図によれば、ガス圧が低い方が変化量が少なく、ガス圧が高い方が変化量が大きくなる（膜応力が大きくなる）ことが明らかである。つまり、この検討結果によれば、ガス圧を高くすると、堆積速度が低くなり過ぎて平坦度変化量が大きくなる（膜応力が大きくなる）ので、好ましくなく、さらに、ガス圧を、低くすると、成膜安定性が悪くなるので好ましくないことが判明した。

次に、混合ガスを構成するガスの種類について検討を行った。スパッタ条件として、パワー、ガス圧は変化させず、ガス成分のみに着目した場合に、他のパラメーターを一定値に設定して、実験及び検討を行った。

一般に、膜の応力を制御するのに、スパッタに使用されるガスとして、不活性ガス中に反応性ガスを混合する方法が用いられている。本発明者らは、まず反応性ガスに着目し、例えば反応性ガスとして窒素（N<sub>2</sub>）を採用してスパッタを行った。その結果、窒素の量が多すぎると、異常放電によるパーティクルが発生することがわかった。よって、反応性ガスN<sub>2</sub>（窒素）を導入する際には、導入量に限界があるので、混合ガスの成分（不活性ガス中に占める反応性ガスの量）を適量化させる必要があることが判明した。例えば、CrCの遮光

膜上にCrONの反射防止膜を形成したフォトマスクブランクのとき、低波長（例えば、365 nm）の用途に使用する場合、光学特性の関係上、CrON膜の膜厚を薄くする必要がある。CrON膜の膜厚を薄くするために、反応性ガスである一酸化窒素（NO）ガスの導入量を減らしたが、このことによって、CrON膜中におけるN（窒素）原子の低下により膜応力が発生した。一方、前記CrON膜形成時に、逆に、反応性ガスである一酸化窒素（NO）ガスの導入量を増加させ過ぎることで、N（窒素）原子の影響によりスパッタ時に異常放電が発生し、前述したパーティクルの問題で膜質が悪化してしまうという問題が生じた。したがって、反応性ガスとしてN（窒素）の導入量を最適化するとしても、導入量と膜質との関係において、最適なスパッタ条件を作り出すのは困難であることが判明した。

15 このように、膜応力については成膜条件としての各パラメーター、すなわち、ガス圧、ガス流量比およびスパッタ電力等を変化させて成膜した場合、成膜された膜の光学特性の変化、または、膜質の変化等、光学特性および膜質の両特性を制御することは非常に困難であった。したがって、スパッタ20におけるパワーを下げるという条件の下で前述の混合ガスを構成するガスの種類として、制御性の良好な不活性ガスを探索することで、前記目的を達成することを試みた。

本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、混合ガスの構成を変更させることで、低膜応力の薄膜を有し、膜質が良好で、且つ、高歩留まりで量産可能なフォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法を提供するこ

とを目的とする。

### 発明の開示

上述の課題を解決するための手段としての第 1 の発明は、

5 透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成した  
フォトマスクブランクにおいて、

前記薄膜にヘリウムが含まれていることを特徴とするフォ  
トマスクブランクである。

第 2 の発明は、

10 透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成した  
フォトマスクブランクにおいて、

前記薄膜は、雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内に  
スパッタターゲットを配置し、スパッタリングにより形成さ  
れたものであって、

15 前記薄膜は、雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量  
を 30 ~ 90 堆積 % とし、堆積速度を 0.5 nm/sec ~  
6 nm/sec の範囲で成膜したものであることを特徴とす  
るフォトマスクブランクである。

第 3 の発明は、

20 前記薄膜は、炭素又は酸素のうち選ばれた少なくとも 1 種  
を含む膜であることを特徴とする第 1 又は第 2 の発明にかかる  
フォトマスクブランクである。

第 4 の発明は、

25 前記薄膜は、炭素を含む遮光膜と、酸素を含む反射防止膜  
とを含む積層膜であることを特徴とする第 3 の発明にかかる  
フォトマスクブランクである。

第 5 の発明は、

前記薄膜は、薄膜表面側から透明基板側に向って酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加していることを特徴とする第 4 の発明にかかるフォトマスクブランクである。

5 第 6 の発明は、炭素が 0 ~ 25 at %、酸素が 0 ~ 70 at %であることを特徴とする第 4 又は第 5 の発明にかかるフォトマスクブランクである。

第 7 の発明は、

前記薄膜に、さらに窒素が含まれていることを特徴とする  
10 第 1 ~ 第 6 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランク  
である。

第 8 の発明は、

前記薄膜の結晶粒は、1 ~ 7 nm であることを特徴とする  
第 1 ~ 第 7 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランク  
15 である。

第 9 の発明は、

前記透明基板と前記薄膜との間に、前記薄膜に含まれる同じ金属材料と窒素とを含む窒化膜が形成されていることを特徴とする第 1 ~ 第 8 のいずれかの発明にかかるフォトマスク  
20 ブランクである。

第 10 の発明は、

前記薄膜は、薄膜表面から透明基板側に向かって酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加しており、前記窒化膜における窒素は、前記薄膜に含まれる窒素の含有量より相対的に多く含まれると共に、前記窒化膜の窒素が増加するにしたがって前記金属が減少することを特徴  
25 とする第 9 の発明にかかるフォトマスクブランクである。

第 1 1 の発明は、

前記薄膜は、クロムを含む膜であることを特徴とする第 1  
～第 1 0 のいずれかの発明にかかるフォトマスクプランクで  
ある。

5 第 1 2 の発明は、

前記透明基板は石英ガラスからなることを特徴とする第 1 ～第 1 1 の  
いずれかの発明にかかるフォトマスクプランクである。

第 1 3 の発明は、

第 1 ～第 1 2 のいずれかの発明にかかるフォトマスクプランク  
10 の透明基板上に形成した前記薄膜、又は、前記薄膜及び前記窒化  
膜をバターニングすることによってマスクパターンが形成されて  
いることを特徴とするフォトマスクである。

第 1 4 の発明は、

15 雾囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配  
置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有す  
る薄膜を形成するフォトマスクプランクの製造方法において、

予め雾囲気ガス中に含まれるヘリウムガスの含有量と、前記薄膜の膜  
応力との相関関係を求めておき、

前記薄膜が前記薄膜をバターニングしたときに得られるマスクバター  
20 ンが、所望なパターン位置精度となるような膜応力となるように、ヘリ  
ウムガスの含有量を前記相関関係から求め、このヘリウムガス含有量を  
含む雾囲気ガスの中で、前記薄膜をスパッタ成膜することを特徴とする  
フォトマスクプランクの製造方法である。

第 1 5 の発明は、

25 雾囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配

置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、

前記薄膜は、堆積速度が 0.5 nm/sec ~ 6 nm/sec で成され、

5 前記雰囲気ガスは、ヘリウムガスを含むことを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法である。

第 1 6 の発明は、

10 雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成したフォトマスクブランクの製造方法において、

前記薄膜は、スパッタ電力が 950 ~ 3000 W で成膜され、

前記雰囲気ガスは、ヘリウムガスを含むことを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法である。

15 第 1 7 の発明は、

前記雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が 30 ~ 90 体積% であることを特徴とする第 1 4 ~ 第 1 6 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 1 8 の発明は、

20 前記雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が 40 ~ 65 体積% であることを特徴とする第 1 7 の発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 1 9 の発明は、

25 前記薄膜は、炭素又は酸素のうちの選ばれた少なくとも 1 種を含む膜であることを特徴とする第 1 4 ~ 第 1 8 のいずれかの発明

にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 2 0 の発明は、

前記薄膜は、炭素を含む遮光膜と、酸素を含む反射防止膜とを含む積層膜であって、前記遮光膜又は反射防止膜の少なくともいずれか一方が、ヘリウムガスを含む雰囲気ガス中でスパッタ成膜することを特徴とする第 1.9 の発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 2 1 の発明は、

前記透明基板と前記薄膜との間に、前記薄膜に含まれる同じ金属と窒素とを含む窒化膜を形成することを特徴とする第 1.4 ～ 第 2.0 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 2 2 の発明は、

前記薄膜、又は、前記薄膜及び前記窒化膜をインラインスパッタリング法で形成することを特徴とする請求の範囲 1.4 ～ 2.1 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 2 3 の発明は、

前記薄膜はクロムを含む膜であることを特徴とする第 1.4 ～ 第 2.2 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 2 4 の発明は、

前記透明基板は石英ガラスからなることを特徴とする第 1.4 ～ 第 2.3 のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの製造方法である。

第 2 5 の発明は、

第14～第24のいずれかの発明にかかる製造方法によって得られたフォトマスクブランクの前記透明基板上に形成された膜を選択的に除去してマスクパターンを形成することを特徴とするフォトマスクの製造方法である。

5 第26の発明は、

基板上にフォトリソグラフィー法によって微細パターンを形成する微細パターン形成方法において、

微細パターンの転写を行う際に用いるマスクとして第13の発明にかかるフォトマスクを用いることを特徴とする微細パターン形成方法である。  
10

図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1のフォトマスクブランクの断面図であり、第2図は本発明の実施例1のフォトマスクの断面図であり、第3図は本発明の実施例1のフォトマスクブランクの製造工程(a)～(c)を順を追って示す図であり、第4図は本発明の実施例1のフォトマスクの製造工程(a)～(c)を順を追って示す図であり、第5図は本発明の製造方法を実施した場合のヘリウム含有量と基板の反り(平坦度変化量)の関係を示す特性図であり、第6図は本発明の製造方法を実施するインライン型連続スパッタリング装置の概略構成図であり、第7図は実施例1のフォトマスクブランク1についてのHeの昇温脱離ガス分析結果(バイログラム)を示すグラフであり、第8図は本発明の実施例2のフォトマスクブランクの断面図であり、第9図は本発明の実施例2のフォトマスクの断面図であり、第10図は実施例2のフォトマスクブランクの膜組成をオージェ電子分光法で測定した結果を  
20  
25

示すグラフであり、第11図は従来のフォトマスクブランクのCrC膜形成の際のガス圧と基板の反り（平坦度変化量）との関係を示すグラフである。

## 5 発明の実施をするための最良の形態 (実施例1)

第1図は実施例1に係るフォトマスクブランクの断面図、第2図は実施例1のフォトマスクの断面図である。

- 第1図に示す実施例1に係るフォトマスクブランク1では、  
10 透明基板2として、両主表面及び端面が精密研磨された5インチ×5インチ×0.09インチの石英ガラス基板を用いて  
いる。そして、前記透明基板2上に、第1遮光膜3としての  
窒化クロムCrN [Cr: 80原子%、N: 20原子%（以下、at%という）、膜厚: 150オングストローム]、第  
15 2遮光膜4としての炭化クロムCrC膜（Cr: 94at%、  
C: 6at%、膜厚: 600オングストローム）、反射防止  
膜5としての酸化窒化クロム(CrON)膜（Cr: 30at%、O: 45at%、N: 25at%、膜厚: 250オングストローム）が形成されている。  
20 ここで、反射防止膜5(CrON膜)における表面反射率  
は、反射防止膜5中に含まれる酸素と窒素の含有量によって  
決まり、膜厚を適宜調査することによって制御する。なお、  
一般に表面反射率を制御する上で、露光光の波長付近で膜厚  
に対する反射率依存性が少なくなるように組成が選択される。  
25 そして、第2図に示すフォトマスク11は、第1図のフォ  
トマスクブランク1をエッチングすることにより形成される

ものである。

次に、フォトマスクブランク1の製造上の特徴と、それにによるフォトマスクブランクとしての効果について説明する。

第3図は実施例1のフォトマスクブランク、第4図は実施5例1のフォトマスクの、それぞれの製造方法を説明するための模擬的断面図である。

ここでは、石英基板の主表面及び側面（端面）を精密研磨して得た、5インチ×5インチ×0.09インチの透明基板2を使用すると共に、クロムターゲットを用い、アルゴンと10空素の混合ガス雰囲気中（Ar：80体積%、N<sub>2</sub>：20体積%，圧力：0.3バスカル）で反応性スパッタリングにより、第3図（a）に示すように、第1遮光膜3として、膜厚150オングストロームのCrN膜を形成した。得られたCrN膜における窒素の含有量は20at%であった。

15 ここで、前記透明基板1としては、石英以外に、萤石、各種ガラス（例えば、ソーダライムガラス、アルミニノシリケートガラス、アルミニボロシリケートガラス等）、弗化カルシウム、弗化マグネシウム、シリコン等が用いられる。

特に、透明基板としては、露光光である紫外域の波長で吸20収の少ない石英ガラスが良いが、一般に、他のソーダライムガラス、アルミニボロシリケードガラスと比較して、石英ガラスはクロム膜との熱膨張係数の差や硝種の違いによるものと思われる膜応力が大きい。従って、本発明は、フォトマスク用ガラス基板として適している石英ガラス基板との組合せ25において適している。

ついで、第3図（b）に示すように、クロムターゲットを

用い、アルゴン、メタン及びヘリウムによりなる混合ガス雰囲気 (Ar : 30 体積%、CH<sub>4</sub> : 10 体積%、He : 60 体積%、圧力 0.3 パスカル、スパッタ電力 : 1650 W、堆積速度 : 3.4 nm/sec) 中で、反応性スパッタリングにより、第2遮光膜4として、膜厚 600 オングストロームのCrC 膜を形成した。なお、前記フォトマスクプランクにおけるCrC 膜中の炭素含有量を測定したところ、6 at % であり、エッティングレートは 0.3 nm/sec(以下 sec と記す)であった。また、CrC 膜の結晶粒径を透過型電子顕微鏡(TEM)で測定したところ、粒子径が 1 ~ 7 nm であった。

本発明のフォトマスクプランクの製造方法は、不活性ガスとしてのヘリウムを混合ガスの一種として含ませることにより、上記問題点を解決するものである。ここで、第3図(b)では、He の混合ガスにおける含有量を 60 体積% にした例について示したが、前記混合ガスにおけるそれぞれのガスの混合の割合については、実験結果に基づき後に詳述する。

さらに、前記CrC 膜上に、クロムターゲットを用い、アルゴンと一酸化窒素の混合ガス雰囲気 (Ar : 80 体積%、NO : 20 体積%、圧力 : 0.3 パスカル) 中で反応性スパッタリングにより、第3図(c)に示すように、反射防止膜5として、膜厚 250 オングストロームのCrON 膜を、CrC 膜形成と連続的に形成し、超音波洗浄を行ってフォトマスクプランク1を得た。

なお、前記フォトマスクプランクにおけるCrON 膜中の酸素及び窒素の含有量を測定したところ、酸素は 45 at %、

窒素は 2.5 at % であった。このようにして作製されたフォトマスクブランクの光学特性を市販の装置を使用して測定したところ、それぞれ、波長 365 nmにおいて、光学濃度 3.0、表面反射率 1.2 % であった。また、全ての膜において膜欠陥もなく、膜質が良好であった。

また、最終的に得られた CrN/CrC/CrON 膜のフォトマスクブランクのシート抵抗を測定したところ、2.5 Ω/□以下であり、良好な導電性が得られた。これは、電子露光の際に、CrON 膜とレジストとの間に電荷の蓄積が起りづらいことを示している。

また、昇温脱離ガス分析装置 (TDS) (電子科学社製: EMD-WA 1000) によって、フォトマスクブランク 1 に含まれる He を分析した。ここで、昇温脱離分析法は、試料をプログラム加熱した場合の脱離ガスの組成を質量分析計によって同定する分析法である。

今回の分析における具体的な加熱方法は、真空系外にある赤外ランプの光を透明性の高い溶融石英製のロッドを通じて測定室内に導くようになっており、ロッドの上端に前記不透明石英製の試料台が載せられている。上記得られたフォトマスクブランクから 10 mm □に切り出した試料を、昇温脱離ガス分析装置の不透明石英製の試料台に載せ、下より導入された赤外線で試料を加熱する。試料温度は、薄膜表面に接触した熱電対により測定を行う。尚、このとき、真空中度を  $\sim 4 \times 10^{-7}$  Pa、昇温速度を  $10 \sim 60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とし、室温を  $\sim 850^{\circ}\text{C}$  まで変化させたときの質量数 (m/e) = 4 (He) のガス脱離挙動について質量分析計で測定を行った。

第 7 図はフォトマスクブランク 1 について He の昇温脱離ガス分析結果（バイログラム）を示すもので、試料温度に対する質量数 ( $m/e$ ) = 4 の脱離率変化を示している。ここで、バイログラムとは、横軸に温度の目盛り、縦軸に特定質量数 5 (ここでは 4 (He)) の出力を目盛ったものをいう。第 7 図の横軸は、試料温度、縦軸は、質量分析計によって測定した質量数 ( $m/e$ ) = 4 の脱離量を任意強度で表したものである。

以上 の 結 果 か ら 、 フ オ ト マ ス ク ブ ラ ナ ク 1 は 、 质 量 数 ( $m$  10 /  $e$ ) = 4 (He) の脱離が観測され、膜中にヘリウム (H e) が含まれていることが確認された。

尚、このヘリウムの脱離は、マスクパターンを形成する際に行われるレジスト膜のピーク温度以上から行われることが好ましく、具体的には、ヘリウムの脱離は、250°C 以上 15 となることが望ましい。

また、上述した評価と同じ方法で、平坦度変化量を測定したところ、 $-1.4 \mu\text{m}$  と、変化が小さく、膜応力が小さいことが確認された。

このように、炭化クロム膜を形成する際のスパッタリング 20において、混合ガスとしてヘリウムを含有することによって、CrC 膜を形成している粒子の径が 1~7 nm と小さくなり、膜応力のない良好な薄膜が得られ、平坦度変化量が少ないフォトマスクブランクが得られる。このメカニズムについては定かではないが、CrC 膜の結晶が微細化しているもののアモルファスにはなっておらず、Cr 粒子の結合に関与しないヘリウム (He) 原子が入り込むことによって、Cr の結 25

晶成長を妨げながら CrC 膜が成膜していくものではないかと推定される。

そして、第4図(a)に示すように、前記反射防止膜5としてのCrON膜上にレジスト6を塗布し、パターン露光及び現象により、レジストパターンを第4図(b)に示すように形成した。なお、CrONは、反射防止機能を有するだけではなく、酸化防止機能をも有するものであり、それゆえに、耐久性が良く、フォトマスクブランクとしての良好な特性を示す。よって、後の工程で使用するレジストとの密着性が良好となり、前記バターニングに際して、安定した高精度のバターニングが実施される。

次に、前述したバターニングの後に、硝酸第2セリウムアンモニウム165gと濃度70%の過塩素酸42mlに純水を加えて1000mlとしたエッティング液を温度19°C~20°Cに保持し、このエッティング液によってウェットエッティングを施して、前記レジストパターンをマスクとしてCrON膜を第4図(c)に示すようにバターニングした。

このウェットエッティングにて、CrON膜のバターニング、CrC膜のバターニング、CrN膜のバターニングが連続して行われ、酸素プラズマや硫酸を用いて通常の方法で前記レジストを剥離した後、第4図(d)に示すように、所望パターンを有するフォトマスク11を得た。この得られたフォトマスク11におけるマスクパターンの位置精度を測定したところ、設計値と変わらず極めて良好であった。

ここで、本発明で使用する混合ガス中のヘリウムHeの含有量について説明する。まず、上述の実施例1において、C

r N 膜の形成時には、膜成分として窒素が混在しているため、結晶粒径が微細になり膜厚も薄いので膜応力は問題にならず、混合ガス中に He を含有せず、反応性ガスである窒素を制御することで、前述のように良質な薄膜が得られた。そして、  
 5 Cr C 膜については、基板上に膜を形成した場合、Cr と C は引張応力的変化を示すことから、混合ガス中において Ar を含有するだけでなく、He を 60 体積% 含有する混合ガスを用いた。また、Cr ON 膜については、Cr と O (酸素) が含まれる膜は同様に引張応力変化を示す傾向にあるが、空  
 10 素が含まれていることと、比較的膜厚が薄いことにより、混合ガス中に He を含有させなかつた。

第 5 図に Cr C 膜の形成時における混合ガス中の He 含有量と、応力に起因した基板反りの変化量（平坦度変化量）との関係を示す特性図を示す。スパッタの制御性確保のために He を増加させると、放電が不安定になるので、混合ガス中の He の含有量は、90 体積% 程度にとどめる必要がある。  
 15 又、混合ガス中の He の含有量を 40 ~ 65 体積% 程度にすると、ガス圧の関係上最も高品質の膜質が得られた。また、この時の薄膜の堆積速度は約 4 nm / sec であり、かつ、  
 20 透明基板上に膜を形成したことによる平坦度変化量は約 -1.3 μm と極めて小さかつた。

さらに、混合ガス中の He の含有量を 40 体積% 程度にしても、スパッタパワーを調整することにより、良好な膜を得ることができた。また、混合ガス中の He の含有量を 30 体  
 25 積% 程度にすると、平坦度変化量が約 -1.8 μm となつたが、このフォトマスクブランクを使用して作成したフォトマ

スクにおけるマスクパターンのパターン位置精度は、良品として識別できる範囲内であった。なお、マスクパターンのパターン位置精度の点から平坦度変化量が $-2 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

5 なお、混合ガス中のHe以外のガス成分については、エッティングレートを考慮した上で、膜質に応じて、含有量を調整することが望ましい。これらの点を考慮して、混合ガス中のHeの含有量は、30~90体積%、好ましくは、40~65体積%とすることが望ましい。

10 また、特性図には示さないが、スパッタパワー（スパッタ電力）をさらに低下させ、薄膜の堆積速度を0.5 nm/secに設定してフォトマスクブランクを作成したが、問題となるような膜応力は発生せず、フォトマスクブランクおよびこれを使用して作成したフォトマスクとしては、平坦度変化量が少なく、パターン位置精度も良好で、良品の範囲内であった。逆にスパッタパワー（スパッタ電力）を高くして、薄膜の堆積速度を約6 nm/secに設定してフォトマスクブランクを作成した場合も、特に薄膜内に問題となるようなパーティクルは認められず、フォトマスクブランクおよびこれを使用して作成したフォトマスクとしては良品の範囲内であった。なお、このときのスパッタガス圧は、0.2~0.6 Paとし、スパッタ電力は950~3000 Wであった。好ましくは、膜応力、膜欠陥の関係上、スパッタ電力は、1200~2000 Wが望ましい。

20 25 また、上記スパッタ条件の元で作製された実施例1のフォトマスクブランクには、昇温脱離ガス分析装置（TDS）によって、 $m/e = 4$

(ヘリウム) の脱離が観測され、膜中にヘリウム (He) が含まれていることを示したが、混合ガス中の He ガス含有量を 80 体積%、60 体積%、40 体積% と変化させた場合の  $m/e = 4$  の相対強度比を測定したところ、 $m/e = 4$  の相対強度 (ヘリウム) は、混合ガス中の He 含有量に比例して増加していることが確認された。この結果から、混合ガス中の He 含有量を調整することによって、スパッタ成膜して得られる膜中に含まれる He の含有量を調節することができる。なお、上記相対強度は、第 7 図のバイログラムにおける積分強度比を試料面積比で割った値とする (この場合、He ガス含有量を 80 体積% の場合の相対強度を 1 とした)。

このように、少なくとも CrC 膜を形成する際に、雰囲気ガス中に He ガスを導入することにより、膜応力を抑えることができると共に、ターゲットからの不純物の悪影響を受けることなく、高歩留まりを確保しつつ、膜質が良好なフォトマスクブランクを得ることができた。また、CrC 膜の膜厚を約 250 ~ 1100 オングストローム程度、CrON 膜の膜厚を約 200 ~ 300 オングストローム程度で形成しても、特に膜応力は発生せず、良好なフォトマスクブランク及びこれを使用したフォトマスクを得ることができた。また、CrC 膜だけでなく、CrON 膜の形成時に He ガスを導入して膜応力を抑えることも可能である。この場合は、さらに良好な膜質を有するフォトマスクブランクが得られる。

#### (実施例 2)

実施例 1 では、特にスパッタ装置については限定せず、一般的なスパッタ装置に適用可能な反応性スパッタ法による成膜を例として説明した。つまり、例えば、真空チャンバ内に

スッパタリングターゲットを配置し、反応性スパッタ法によって、バッチ式に、各反応室内で1種類ずつの膜を成膜していくという方法について、実施例1は適用可能である。

5 フォトマスクブランクの製造においては、生産性を向上するため、近年インライン型連続スパッタ装置が適用されるようになってきた。そこで、本発明のフォトマスクブランクの製造方法において、高歩留まりを実現しつつ、さらなる量産性向上を目的として、インライン型連続スパッタ装置を使用する場合を考えられる。第6図に簡略化したインライン型連続スパッタリング装置の概略図を示す。インライン型連続スパッタリング装置は、パレットに搭載された数枚の透明基板上にそれぞれ連続して膜付けを行うもので、1つの真空チャンバ内において搬送が行われながら一連の膜付けが行われるものである。したがって、この場合、複数種類の膜を同一チャンバ内（同一の真空中）でスパッタ成膜するので、これらの膜について良好な膜質を得るために、インライン型スパッタリング法特有の製造条件の設定が重要となる。インライン型スパッタリング法においては、基板の搬送速度と生産効率との関係が連鎖しており、生産効率を考え搬送速度を上げると、基板を把持するパレットを搬送する搬送機構においてパーティクルが生じやすくなるので、歩留まりが低下する。従って、パレットの搬送速度を下げてスパッタした場合、一般的に堆積速度を下げて成膜しなければならず、その結果、生産効率が落ちるだけでなく、膜応力が発生することになる。実施例2においては、インライン型連続スパッタ装置を適用して、低膜応力で膜質が良好で、かつ、高歩留まり

がで量産可能なフォトマスクブランク及びフォトマスクを製造する方法について説明する。

実施例 2 の方法としては、量産化に対応した成膜方法として有効なインライン型連続スパッタリング法に、実施例 1 の  
5 技術を適用した製造方法について説明する。すなわち、通常のスパッタ装置と実施例 2 のインライン型連続スパッタリング装置との違いは、Arなどの不活性ガス雰囲気中に複数のターゲットを配置し、透明基板を連続的に所定の搬送速度でスパッタターゲット間に搬送しながら、透明基板上に複数の  
10 種類の膜を連続的に成膜することである。

第 8 図は実施例 2 にかかるフォトマスクブランクの断面図であり、第 9 図は実施例 2 にかかるフォトマスクの断面図である。

第 8 図に示す実施例に係るフォトマスクブランク 1-1 では、透明基板  
1-2 として、両主表面及び端面が精密研磨された 5 インチ×5 インチ×  
15 0.09 インチの石英ガラス基板を用いている。そして、前記透明基板  
1-2 上に、クロムと窒素とを含む窒化クロム膜からなる第 1 遮光膜 1-3  
(膜厚: 150 オングストローム)、クロムと炭素とを含む炭化クロム  
膜からなる第 2 遮光膜 1-4 (膜厚: 600 オングストローム)、クロム  
と酸素と窒素とを含む酸化窒化クロム膜からなる反射防止膜 1-5 (膜厚  
20 : 250 オングストローム) が形成されている。そして、第 9 図に示す  
フォトマスク 2-1 は、第 8 図のフォトマスクブランクをエッチングすることによりパターンを形成したものである。

次に、実施例 2 における本発明のフォトマスクブランク、及びフォトマスクの製造方法について説明する。両主表面及び端面が精密研磨された 5 インチ×5 インチ×0.09 インチの石英ガラスよりなる透明基板  
2 を、基板ホルダ (パレット) に装着し、第 6 図に示すインライン型連

続スパッタリング装置に導入する。このインラインスパッタリング装置は、簡略化すると、第6図に示すように導入チャンバ21、スパッタチャンバ（真空チャンバ）22、取り出しチャンバ23の3つの部屋で構成されている。これらの各部屋は仕切板でそれぞれ仕切られている。

- 5 そして、バレットに搭載された透明基板2が、図の矢印の方向に沿って搬送される構成になっている。以下に各部屋の構成をバレットの搬送方向に沿って説明する。

導入チャンバ21は、空気の排気を行い内部の環境を真空にする部屋である。次のスパッタチャンバ22においては、遮光膜として例えば第10 1遮光膜13であるクロムと窒素とを含む窒化クロム（CrN）、第2遮光膜14であるクロムと炭素とを含む炭化クロム（CrC）、反射防止膜15として例えばクロムと酸素と窒素とを含む酸化窒化クロム（CrON）が成膜される。つまり、第3図に示した成膜工程を実施する。スパッタチャンバ22内には、図示しないが、これら第1、第2遮光膜、15 及び反射防止膜を形成するためのCrによる複数のターゲットが設けられ、各ターゲット付近には雰囲気ガスを導入するための複数のバルブが設けられている。最後の取り出しチャンバ23は、導入チャンバ21と同様に、空気の排気を行い内部の環境を真空にするものである。

- 以上のようなインライン型連続スパッタリング装置を用いてフォトマスクブランクを製造する場合は、まず、石英ガラス製の透明基板2が装着されたバレットを導入チャンバ21に導入する。そして、導入チャンバ21内を大気状態から真空にし、次いでバレットをスパッタチャンバ22内に搬入する。

このスパッタチャンバ22内においては、バレットに装着された透明基板2を25cm/minの速度で搬送し、第1のターゲットでは、第

1 のバルブにより Ar と N<sub>2</sub> との混合ガス (Ar : 80 体積%、N<sub>2</sub> : 20 体積%) を導入し、まず反応性スパッタリングにより膜厚 150 オングストロームの第 1 遮光膜 13 [第 3 図 (a) 参照] としての窒化クロム (CrN) 膜を形成する。また、第 2 のターゲットでは、第 2 のバルブにより Ar、CH<sub>4</sub> 及び He との混合ガス (Ar : 30 体積%、CH<sub>4</sub> : 10 体積%、He : 60 体積%) を導入し、反応性スパッタリングにより膜厚 600 オングストロームの第 2 遮光膜 14 [第 3 図 (b) 参照] としての炭化クロム (CrC) 膜を形成する。次に、第 3 のターゲットでは、第 3 のバルブにより Ar と NO との混合ガス (Ar : 80 体積%、NO : 20 体積%) を導入し、反応性スパッタリングにより膜厚 250 オングストロームの反射防止膜 5 [第 3 図 (c) 参照] としての酸化窒化クロム (CrON) 膜を形成する。このように、連続して 3 層の膜を形成する。なお、成膜時のスパッタチャンバ 22 内の圧力は 0.3 パスカル、第 2 遮光膜用のターゲットのスパッタ電力は、1650 W とし、上記第 2 遮光膜の堆積速度は、3.4 nm/sec であった。

その後、バレットは真空排気された取り出しチャンバ 23 内に移送される。そして、スパッタチャンバ 22 と取り出しチャンバ 23 とを仕切板によって完全に仕切った後、取り出しチャンバ 23 を大気圧状態に戻す。これにより、成膜されたフォトマスクブランクが得られる。なお、スパッタチャンバ 22 へのバレットの導入は、導入チャンバ 21 がスパッタチャンバ 22 内の真空状態と同等になったときに次々と連続的に行われ、常にスパッタチャンバ 22 内には複数のバレットが導入された状態となる。

このようにして作製されたフォトマスクブランクの光学特性を市販の装置を使用して測定したところ、それぞれ波長 365 nmにおいて、光

学濃度 3.0、表面反射率 12% であった。また、バレットからのペー  
ティクルも発生せず、膜欠陥もなく、膜質が良好であった。

また、シート抵抗値を測定したところ、25 Ω/□ 以下であり、良  
好な導電性が得られた。

5 また、この得られたフォトマスクブランクの膜組成分析の結果を第 1  
0 図に示す。第 10 図の膜組成分析は、オージェ電子分光法 (AES)  
で測定した。第 10 図の膜組成分析結果は、オージェ電子分光法では H  
e の含有量が検出されないため、He の含有量を除いた他の元素 (Cr,  
O, N, C, Si) の合計量を 100 at%としたときの相対含有率を  
10 示すものである。第 10 図のオージェ電子分光法による測定結果からわ  
かるように、オンライン型スパッタリング法で形成したフォトマスクブ  
ランク 11 を構成する膜が、それぞれ連続的に組成が変化していること  
がわかる。

具体的には、反射防止膜と第 2 遮光膜においては、薄膜表面側から透  
15 明基板側に向って酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加して  
いる膜となっており、何れの膜にも窒素が含まれている。

酸素は、主に表面反射率を制御するために含有され、所望の光学特性を得るために適宜含有量を調節する。反射防止機能を有するための酸素の含有量は、0 ~ 70 at%、膜の平均値で、10 ~ 60 at%とするこ  
20 とがよい。また、炭素は、主にエッチング速度を制御するために含有され、マスクにしたときのパターン形状が、所望の形状になるように、適宜含有量を調節する。好ましい炭素の含有量は、0 ~ 25 at%、膜の平均値で、0.2 ~ 20 at%とすることがよい。窒素は、主にエッチ  
ング速度を制御するために含有される。一般に、クロムに酸素や炭素が  
25 含まれると、エッチング速度が遅くなり、窒素を含有させることによっ

てエッティング速度を早くすることを目的として含有される。含有量は、マスクにしたときのパターン形状が、所望の形状になるように、適宜含有量を調節する。好ましい窒素の含有量は、0～45 at %、膜の平均値で、10～35 at %とすることがよい。

5 また、第1遮光膜の空化膜の窒素は、前記反射防止膜と第2遮光膜に含まれる窒素の含有量より相対的に多く含むとともに、窒素が連続的に変化している。

第1遮光膜における窒素は、バターニングしたときの膜欠陥（黒欠陥）を防止し、さらに透明基板との密着性を向上させる目的で含有する。

10 反射防止膜と第2遮光膜に含まれる窒素の含有量より相対的に窒素を多く含有することによって、エッティング速度が速くなるので、エッティングによる膜のこり（黒欠陥）を防止することができる。また、緻密な膜となるので膜剥れを防止することができる。窒素の含有量は、0～65 at %、膜の平均値で5～60 at %とすることがよい。また、第1遮光膜には、窒素以外に、若干量の炭素、酸素を含んでいても良い。

また、上記元素（Cr, O, N, C）が連続的に変化させることによって、フォトマスクのパターン断面形状が、各膜での段差がなく、滑らかなパターンにすることができる。

これら光学特性、所望のパターン形状を得るためにエッティング速度の制御性を考慮して、本発明におけるフォトマスクプランクは、反射防止膜と第2遮光膜においては、薄膜表面側から透明基板側に向って酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加しており、第1遮光膜の空化膜における窒素が、前記反射防止膜と第2遮光膜に含まれる窒素の含有量より相対的に多く含むとともに、窒素が連続的に変化している構成にしている。

また、上述の実施例1と同様に、昇温脱離ガス分析装置(TDS)によって、フォトマスクブランク11を分析したところ、上述と同様に質量数( $m/e$ ) = 4(ヘリウム)の脱離が観測され、膜中にヘリウム(He)が含まれていることが確認された。

5 また、上述した評価と同じ方法で、平坦度変化量を測定したところ、  
 $-0.75 \mu\text{m}$ と変化量が小さく、膜応力が小さいことが確認された。  
 そして、実施の形態1と同様の方法で作製したフォトマスクにおけるマスクパターンの位置精度も極めて良好であった。

また、インライン型スパッタリング法によって、組成が連続的に変化し  
 10 膜が形成されているので、フォトマスクの各パターンの断面も各膜での段差がなく、滑らかで垂直なパターンが得られた。

このように、透明基板上に膜を形成したとき、膜応力が引張応力的な  
 変化を示すクロムと、炭素とを含む炭化クロム膜、クロムと、酸素とを  
 含む酸化クロム膜、特に膜厚が大きい炭化クロム膜(CrC)を形成す  
 15 る際、雰囲気ガス中にHeガスを導入することにより、膜応力を抑える  
 ことができたと共に、炭化クロム膜上に連続的に形成された酸素を含む  
 酸化窒化クロム(CrON)膜においても膜応力のない膜を得ることができた。  
 そして、さらに、インライン型連続スパッタリング法の適用により  
 20 量産性を維持しつつ、膜質が良好なフォトマスクブランクを得ること  
 ができた。

#### (比較例1～2)

上述の実施例1及び2において第2遮光膜を、ArとCH<sub>4</sub>の混合ガス(Ar:90体積%、CH<sub>4</sub>:10体積%)とした他は、実施の形態1及び2と同様にしてフォトマスクブランク及び、フォトマスクを作製  
 25 した。その結果、フォトマスクブランクの平坦度変化量はそれぞれ、-

2.  $5 \mu\text{m}$ 、-2.  $8 \mu\text{m}$ と-2.  $0 \mu\text{m}$ の値を超えて、フォトマスクのパターン位置精度が悪かった。また、実施例1と同様に、比較例1のフォトマスクプランクについて、昇温脱離ガス分析装置(TDS)による $m/e = 4$ (He)の脱離を観測したところ、第7図のとおり、ヘリウムは検出されなかった。

### (実施例3)

次に、遮光機能と位相シフト機能を有するフォトマスクプランク(位相シフトマスクプランク)に適用した例を示す。

10 5インチ×5インチ×0.09インチの石英ガラス基板上に、アルゴンと酸素とヘリウムからなる雰囲気ガス中でクロムをターゲットとしたスパッタリングにより、膜厚1350Åで、酸素を45at%含む酸化クロム膜を形成して1線(波長:365nm)用の位相シフトマスクプランクを作製した。得られた位相シフトマスクプランクの透過率、屈折率を測定したところ、それぞれ7%、2.35であった。また、上述した評価と同じ方法で、平坦度変化量を測定したところ、-1.5μmと変化量が小さく、膜応力が小さいことが確認された。CCl<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>混合ガスを用いたドライエッティング法により、所望のパターンを有する位相シフトマスクを得た。なお、位相シフト量を測定したところ、ほぼ180°であった。また、パターン位置精度も設計値と変わらず良好であった。

また、上記実施例1～3のフォトマスク、位相シフトマスクを使用して、半導体ウェーハなどの被転写体に対し、露光・現像処理を行ったところ、被転写体に良好な微細パターンを形成することができた。

25 以上、好ましい例を挙げて本発明を説明したが、これに限らず、透明

基板上に形成する膜（遮光膜、反射防止膜等）としてはCr単体や、Crに炭素、酸素、窒素、弗素のうち少なくとも1種を含む材料とすることもできる。

また、実施例1、2において形成した第1遮光膜のCrN膜を省略しても構わない。この場合、膜構成としては、CrC膜/CrON膜となる。

また、ハーフトーン型位相シフトマスクなどの位相シフトマスクの位相シフトパターンの上又は下に、本発明の方法によって少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成することもできる。

また、薄膜の材料として主としてクロムを含む膜を挙げたがこれに限らず、引張応力的変化（前述の平坦度変化量の符号が-（マイナス））を引き起こす材料であれば何でも構わない。例えば、主として遷移金属（Ti, Ni, Cu, Mo, Ta, Wなど）を含む材料からなるものが挙げられる。

15

### 産業上の利用可能性

本発明は、IC（半導体集積回路）やLSI（高密度集積回路）の製造工程で微細パターン転写のマスクとして用いられるフォトマスク及びこのフォトマスクの素材であるフォトマスクブランクを得るのに利用できる。特に、微細なマスクパターンを形成するために透明基板上に形成された薄膜が、透明基板に有害な反りを起こさせる大きさの応力の生じないものであり、かつ、膜質が良好で、高歩留まりで量産可能なフォトマスクブランク及びフォトマスクを得ることを可能にするものである。

## 請求の範囲

(1) 透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成したフォトマスクブランクにおいて、

5 前記薄膜にヘリウムが含まれていることを特徴とするフォトマスクブランク。

(2) 透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成したフォトマスクブランクにおいて、

前記薄膜は、雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内に  
10 スパッタターゲットを配置し、スパッタリングにより形成されたものであって、

前記薄膜は、雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量  
を 30 ~ 90 堆積%とし、堆積速度を 0.5 nm/sec ~  
15 6 nm/sec の範囲で成膜したものであることを特徴とする  
フォトマスクブランク。

(3) 前記薄膜は、炭素又は酸素のうち選ばれた少なくとも  
1 種を含む膜であることを特徴とする請求の範囲 1 又は 2 記載のフォトマスクブランク。

20 前記薄膜は、炭素を含む遮光膜と、酸素を含む反射防止膜とを含む積層膜であることを特徴とする請求の範囲 3 記載のフォトマスクブランク。

(5) 前記薄膜は、薄膜表面側から透明基板側に向って酸素  
が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加していることを  
特徴とする請求の範囲 4 記載のフォトマスクブランク。

25 (6) 炭素が 0 ~ 25 at %、酸素が 0 ~ 70 at %である  
ことを特徴とする請求の範囲 4 又は 5 記載のフォトマスクブ

ランク。

(7) 前記薄膜に、さらに窒素が含まれていることを特徴とする請求の範囲1～6のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

5 (8) 前記薄膜の結晶粒は、1～7nmであることを特徴とする請求の範囲1～7のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

10 (9) 前記透明基板と前記薄膜との間に、前記薄膜に含まれる同じ金属材料と窒素とを含む窒化膜が形成されていることを特徴とする請求の範囲1～8のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

15 (10) 前記薄膜は、薄膜表面から透明基板側に向かって酸素が連続的に減少し、かつ炭素が連続的に増加しており、前記窒化膜における窒素は、前記薄膜に含まれる窒素の含有量より相対的に多く含まれると共に、前記窒化膜の窒素が増加するにしたがって前記金属が減少することを特徴とする請求の範囲9記載のフォトマスクブランク。

(11) 前記薄膜は、クロムを含む膜であることを特徴とする請求の範囲1～10のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

20 (12) 前記透明基板は石英ガラスからなることを特徴とする請求の範囲1～11記載のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

25 (13) 請求の範囲1～12のいずれかの発明にかかるフォトマスクブランクの透明基板上に形成した前記薄膜、又は、前記薄膜及び前記窒化膜をバターニングすることによってマスクパターンが形成されていることを特徴とするフォトマスク。

(14) 穗団気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッターティング

トを配置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、

予め雰囲気ガス中に含まれるヘリウムガスの含有量と、前記薄膜の膜応力との相関関係を求めておき、

5 前記薄膜が前記薄膜をバターニングしたときに得られるマスクパターンが、所望なパターン位置精度となるような膜応力となるように、ヘリウムガスの含有量を前記相関関係から求め、このヘリウムガス含有量を含む雰囲気ガスの中で、前記薄膜をスパッタ成膜することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

10 (15) 雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、前記薄膜は、堆積速度が $0.5 \text{ nm/sec} \sim 6 \text{ nm/sec}$ で構成され、

15 前記雰囲気ガスは、ヘリウムガスを含むことを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

(16) 雰囲気ガスが導入された真空チャンバー内にスパッタターゲットを配置し、スパッタリング法により透明基板上に少なくとも遮光機能を有する薄膜を形成したフォトマスクブランクの製造方法において、

前記薄膜は、スパッタ電力が $950 \sim 3000 \text{ W}$ で成膜され、

前記雰囲気ガスは、ヘリウムガスを含むことを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

(17) 前記雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が $30 \sim 90$ 体積%であることを特徴とする請求の範囲14～16のい

すれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

(18) 前記雰囲気ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が40～65体積%であることを特徴とする請求の範囲17のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

5 (19) 前記薄膜は、炭素又は酸素のうちの選ばれた少なくとも1種を含む膜であることを特徴とする請求の範囲14～18のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

10 (20) 前記薄膜は、炭素を含む遮光膜と、酸素を含む反射防止膜とを含む積層膜であって、前記遮光膜又は反射防止膜の少なくともいづれか一方が、ヘリウムガスを含む雰囲気ガス中でスパッタ成膜することを特徴とする請求の範囲19記載のフォトマスクブランクの製造方法。

15 (21) 前記透明基板と前記薄膜との間に、前記薄膜に含まれる同じ金属と窒素とを含む窒化膜を形成することを特徴とする請求の範囲14～20のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

(22) 前記薄膜、又は、前記薄膜及び前記窒化膜をインラインスパッタリング法で形成することを特徴とする請求の範囲14～21のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

20 (23) 前記薄膜はクロムを含む膜であることを特徴とする請求の範囲14～22のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

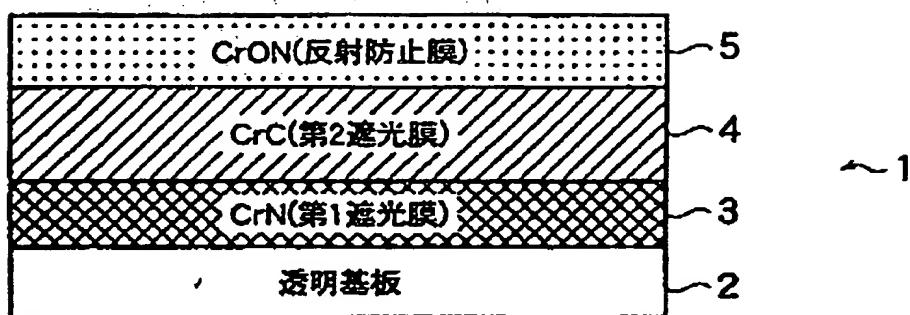
(24) 前記透明基板は石英ガラスからなることを特徴とする請求の範囲14～23のいずれかに記載のフォトマスクブランクの  
25 製造方法。

- (25) 請求の範囲14～24のいずれかの発明にかかる製造方法によって得られたフォトマスクブランクの前記透明基板上に形成された膜を選択的に除去してマスクパターンを形成することを特徴とするフォトマスクの製造方法。
- 5 (26) 基板上にフォトリソグラフィー法によって微細パターンを形成する微細パターン形成方法において、

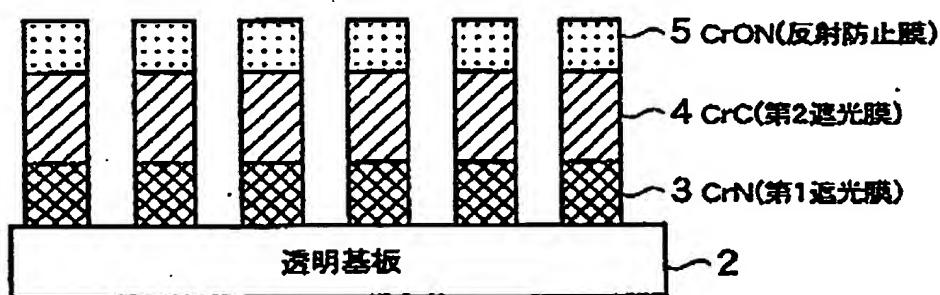
微細パターンの転写を行う際に用いるマスクとして請求の範囲13記載のフォトマスクを用いることを特徴とする微細パターン形成方法。

09/509472

第1図



第2図



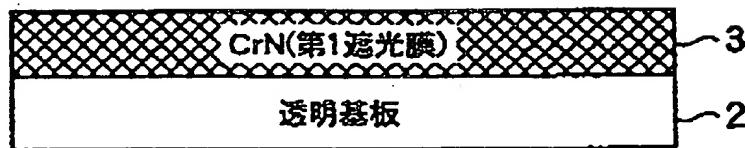
11

1/9

09 / 509472

## 第3図

(a)



(b)

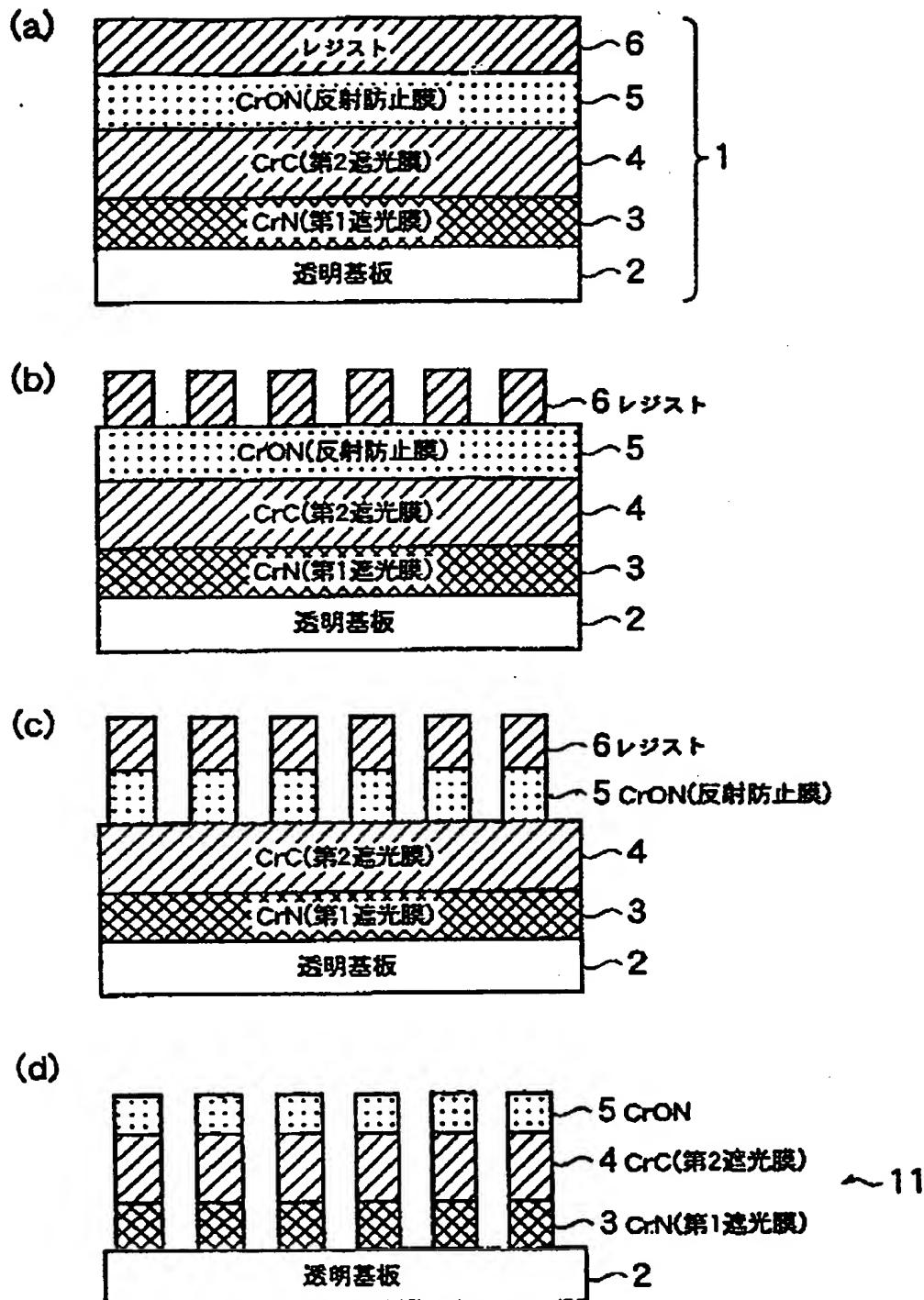


(c)



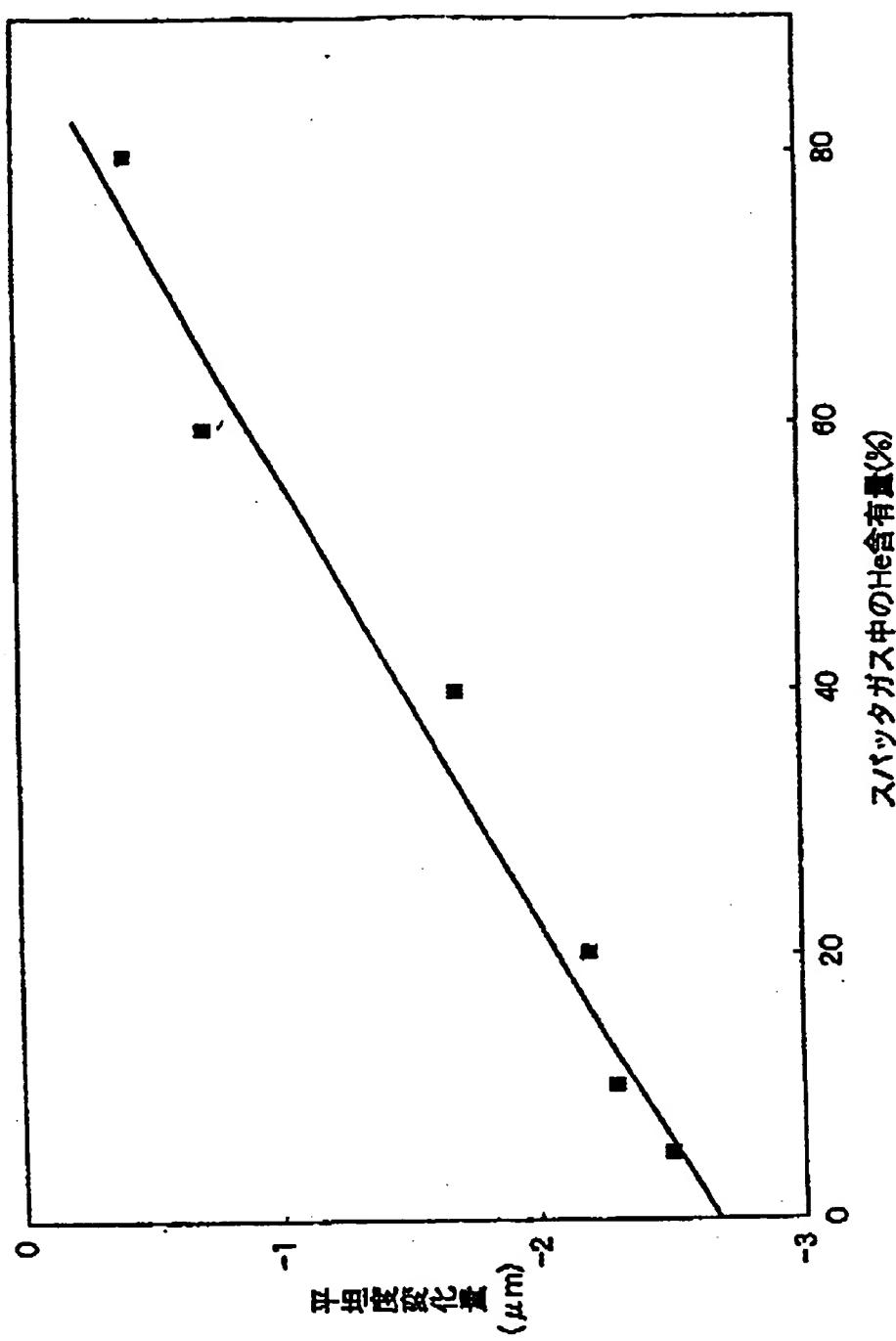
09/509472

第4図



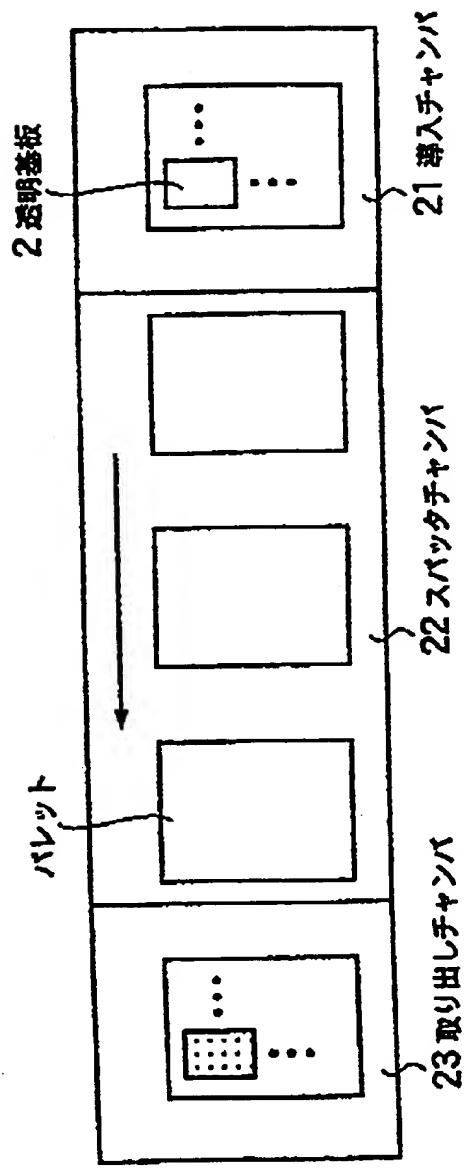
09 / 509472

第5図



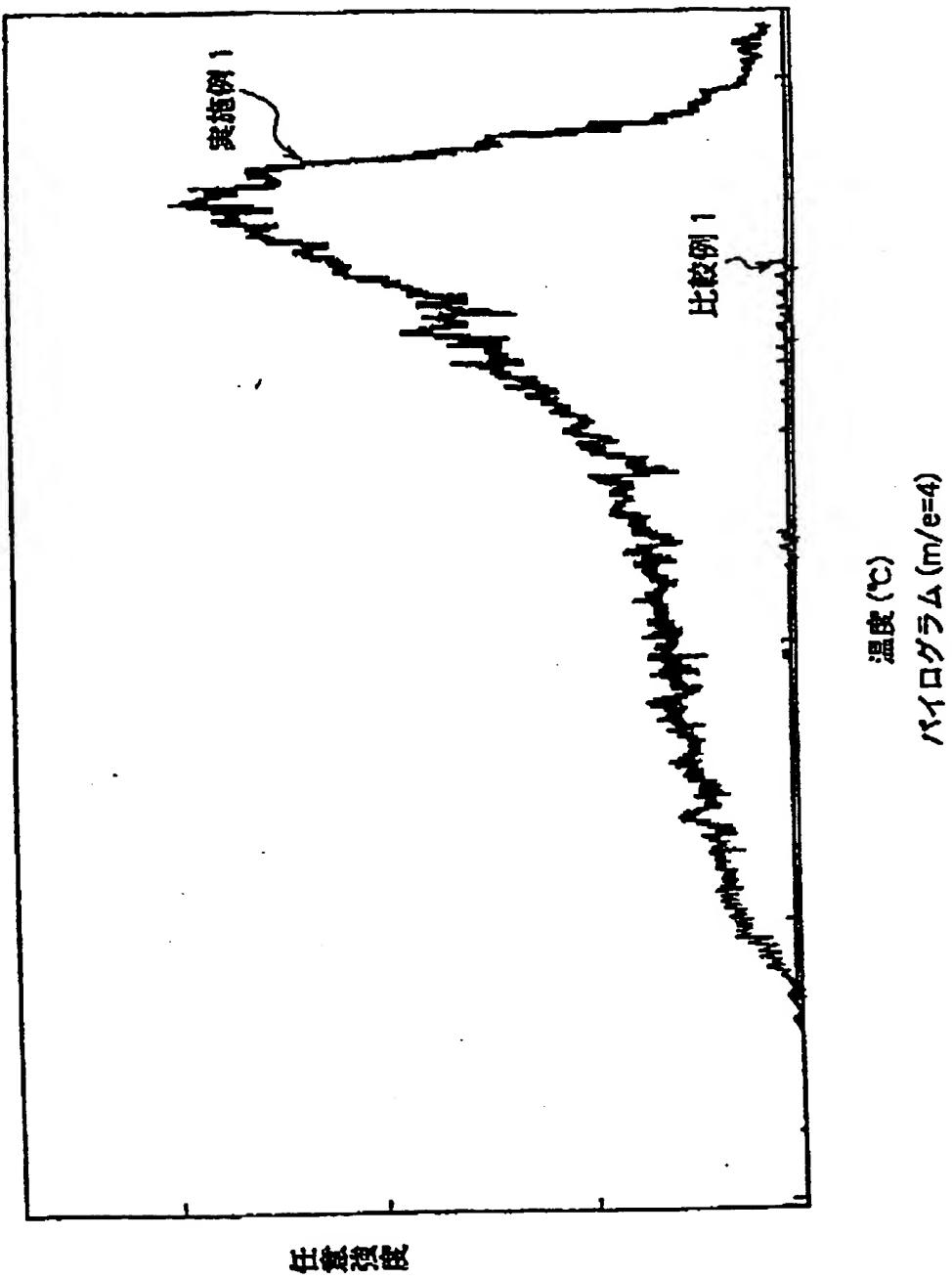
09/509472

第6図



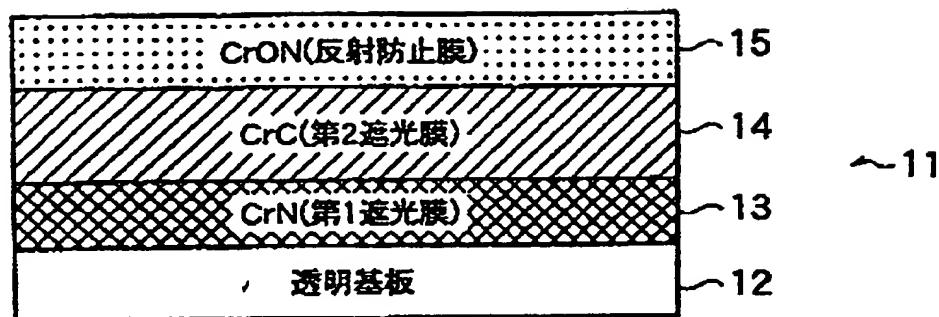
09/509472

第7図

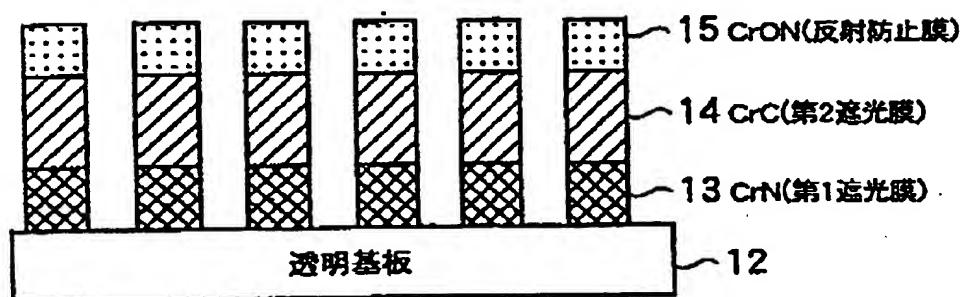


09 / 509472

第8図

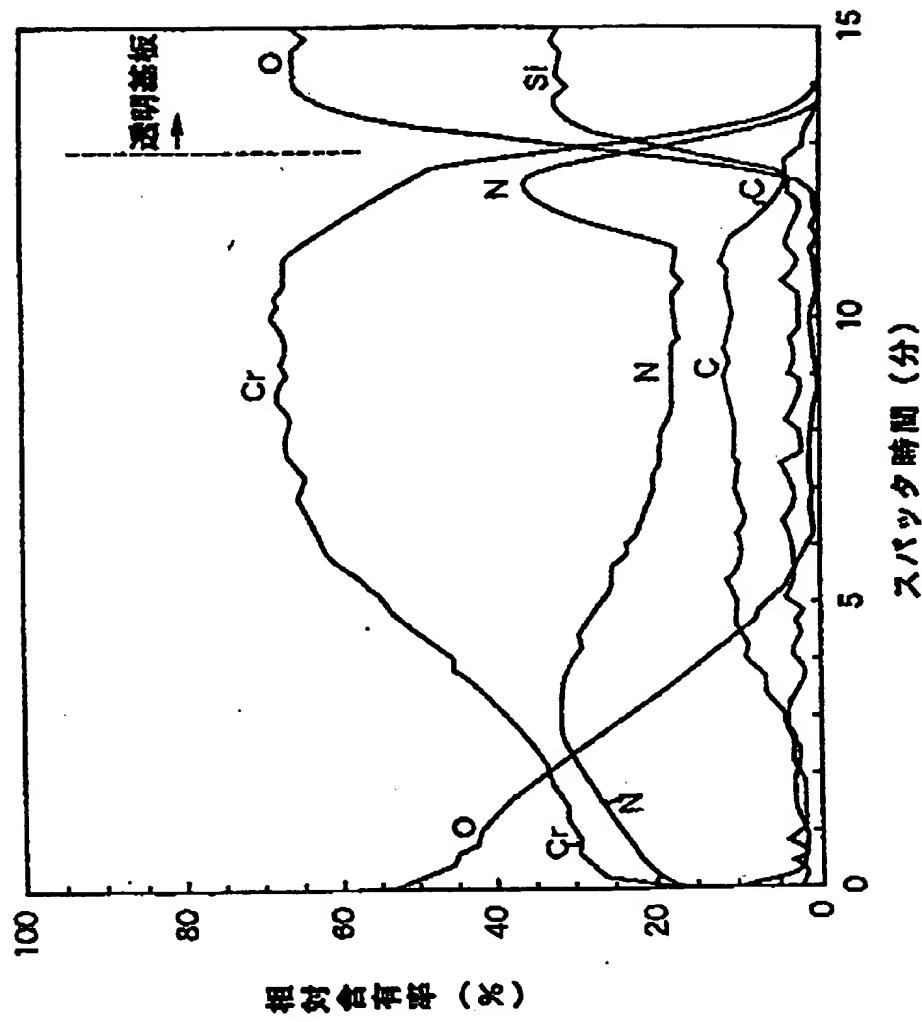


第9図



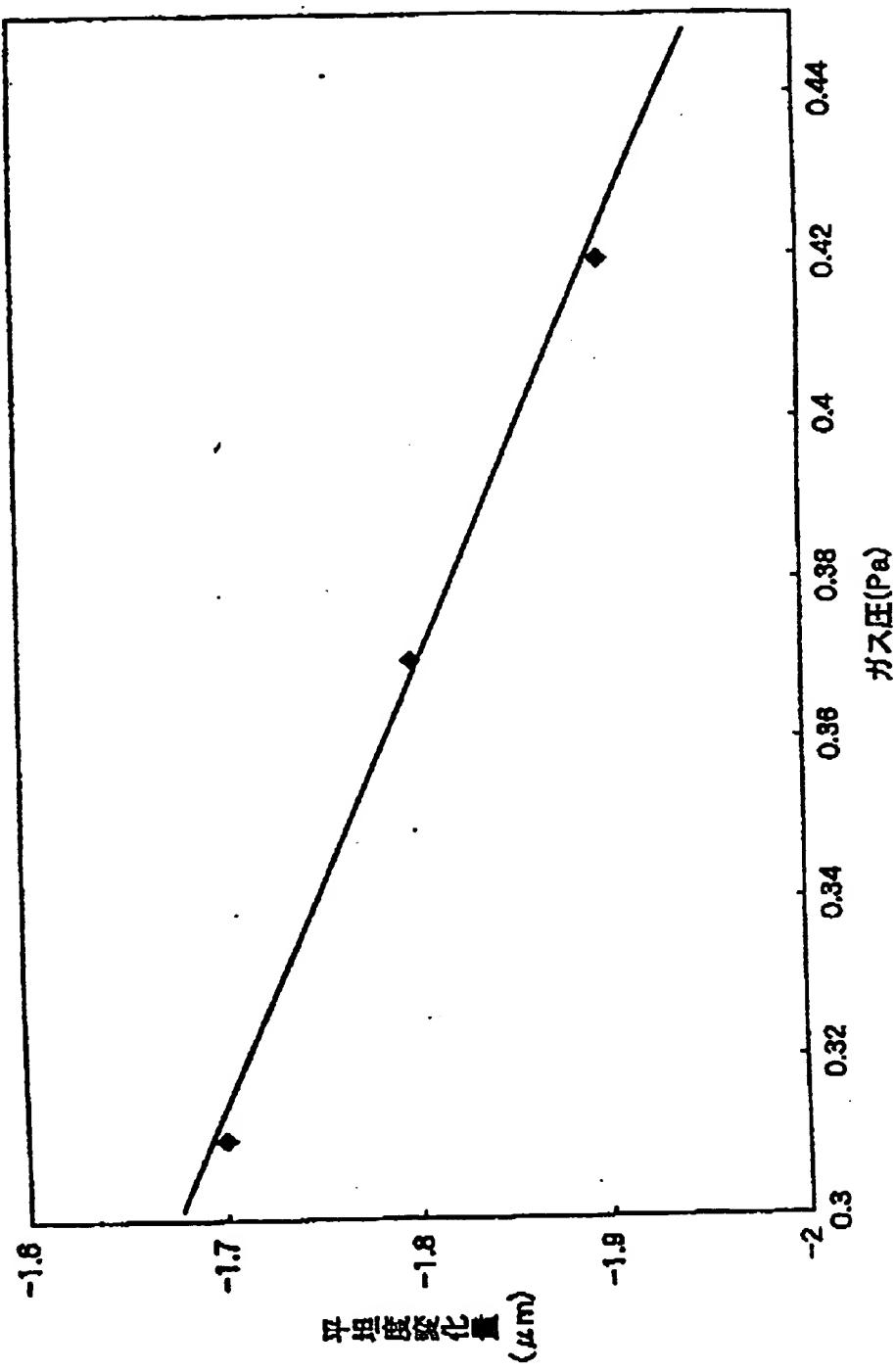
09/509472

第10図



09 / 509472

第11図



## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C16 G03F 1/08, H01L 21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C16 G03F 1/08, H01L 21/027

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-225936, A (インターナショナル・ビジネス・マシンズ・コーポレーション), 3. 9月. 1996 (03. 09. 96), 【特許請求の範囲】 , 【0013】 , 【0018】 , & US, 5830332, A & EP, 724022, A	1, 2, 14~18
A	JP, 61-272746, A (旭硝子株式会社) , 3. 12月. 1986 (03. 12. 86) , 特許請求の範囲, 第1図及び第2図, & US, 4720442, A & EP, 203563, A	3~13, 19~26

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

05. 11. 99

## 国際調査報告の発送日

16.11.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

山鹿 勇次郎

2M 9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-297570, A (凸版印刷株式会社), 12. 11月. 1993 (12. 11. 93), 【0006】,(ファミリーなし)	1~26
A	J P, 4-9847, A (ホーヤ株式会社), 14. 1月. 1992 (14. 01. 92), 特許請求の範囲, 第3図, (ファミリーなし)	5, 10
A	J P, 2-242252, A (凸版印刷株式会社), 26. 9月. 1990 (26. 09. 90), 特許請求の範囲, 第3図及び第4図, (ファミリーなし)	5, 10

## 特許協力条約

PCT

EP

US

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 HOY24 PCT 536	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/04124	国際出願日 (日.月.年) 30.07.99	優先日 (日.月.年) 31.07.98
出願人(氏名又は名称) ホーヤ株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は  出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は  出願人が提出したものを承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

## 6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。  出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。

## 第III欄 要約（第1ページの5の続き）

真空チャンバ内にスパッタターゲットを配置し、反応性スパッタ法により透明基板（2）上に、CrN/CrC/CrONの3層構造の薄膜（3），（4），（5）を形成してフォトマスクブランク（1）を得るに当たり、前記薄膜をヘリウムを含有する混合ガス雰囲気中にて形成し、最も膜厚の大きいCrC薄膜の結晶粒径が3～7nmになるように混合ガス中に占めるヘリウムガス流量を制御する。これにより、低膜応力の薄膜を有し、膜質が良好で、高歩留まり且つ量産可能なフォトマスクブランクを得る。

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1<sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1<sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-225936, A (インターナショナル・ピジネス・マシーンズ・コーポ・レイヨン), 3. 9月. 1996 (03. 09. 96), 【特許請求の範囲】 , 【0013】 , 【0018】 , & US, 5830332, A & EP, 724022, A	1, 2, 14~18
A	JP, 61-272746, A (旭硝子株式会社) , 3. 12月. 1986 (03. 12. 86) , 特許請求の範囲, 第1図及び第2図, & US, 4720442, A & EP, 203563, A	3~13, 19~26

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

05. 11. 99

## 国際調査報告の発送日

16.11.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

山鹿 勇次郎

2M 9223



電話番号 03-3581-1101 内線 3273

## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-297570, A (凸版印刷株式会社), 12. 11月. 1993 (12. 11. 93), 【0006】 (ファミリーなし)	1~26
A	JP, 4-9847, A (ホーヤ株式会社), 14. 1月. 1992 (14. 01. 92), 特許請求の範囲, 第3図, (ファミリーなし)	5, 10
A	JP, 2-242252, A (凸版印刷株式会社), 26. 9月. 1990 (26. 09. 90), 特許請求の範囲, 第3図及び第4図, (ファミリーなし)	5, 10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> G03F 1/08, H01L 21/027Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-225936, A (International Business Machines Corp.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims; [0013], [0018], & US, 5830332, A & EP, 724022, A	1, 2, 14~18
A	JP, 61-272746, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 December, 1986 (03.12.86), Claims; Figs. 1 and 2, & US, 4720442, A & EP, 203563, A	3-13, 19~26
A	JP, 5-297570, A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 November, 1993 (12.11.93), [0006], (Family: none)	1~26
A	JP, 4-9847, A (Hooya Corp.), 14 January, 1992 (14.01.92), Claims; fig. 3, (Family: none)	5, 10
A	JP, 2-242252, A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 September, 1990 (26.09.90), Claims; Figs. 3 and 4, (Family: none)	5, 10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 November, 1999 (05.11.99)Date of mailing of the international search report  
16 November, 1999 (16.11.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-225936

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C	14/34	C 23 C	14/34	V
	14/06		14/06	F
G 02 B	1/10	G 03 F	1/08	A
G 03 F	1/08	H 01 L	21/205	
H 01 L	21/205	G 02 B	1/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数24 OL (全15頁)

(21)出願番号	特願平7-330046
(22)出願日	平成7年(1995)12月19日
(31)優先権主張番号	378848
(32)優先日	1995年1月26日
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレイション INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク(番地なし) サンバス・ブルショッサマン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ヨーク タウン ハイツラヴォア コート 2075
(72)発明者	
(74)代理人	弁理士 合田 淳(外2名)

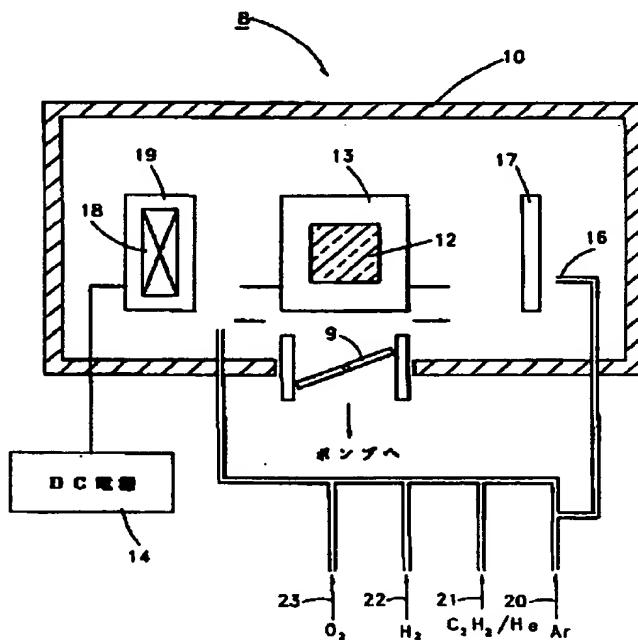
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法

(57)【要約】

【課題】 アルゴン/炭化水素/水素/酸素のプラズマから、アモルファス水素添加炭素膜を堆積する反応性スパッタリングの方法を提供する。

【解決手段】 アモルファス水素添加炭素膜は、可視領域において光学的に透明であり、UVおよびDUVの波長で、特に365 nm, 248 nm, 193 nmの波長で部分的に吸収される。さらに、本発明により製造された膜は、アモルファスであり、硬質であり、耐引っかき性があり、エキシマレーザ・アブレーションまたは酸素反応性イオン・エッティング・プロセスでエッティング可能である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】反応性スパッタ堆積によって基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、アルゴンと、水素と、酸素と、炭化水素およびヘリウムを含む反応性ガスとを含むプロセス・ガスを与える工程と、前記基板と、前記基板とグラファイト・ターゲットをプレクリーニングするイオン銃と、前記チャンバを真空排気するポンプ手段とを有する堆積チャンバを与える工程と、

前記イオン銃を介して不活性ガスを含むプレクリーニング・ガスを導入し、イオン形態で前記プレクリーニング・ガスのエネルギー・フラックスを生成し、前記プレクリーニング・ガスを用いて前記基板をプレクリーニングする工程と、

前記堆積チャンバに前記プロセス・ガスを導入し、前記グラファイト・ターゲットにDCバイアス電圧を印加し、前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜を反応的にスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項2】前記炭化水素は、不飽和化合物または飽和化合物である、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項3】前記飽和炭化水素はアルカンである、請求項2記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項4】前記アルカン化合物は、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群から選択される、請求項3記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項5】前記アルカン化合物はメタンである、請求項4記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項6】前記不飽和炭化水素は、アルケンおよびアルキンよりなる群から選択される、請求項2記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項7】前記アルケンは、エテン、プロペン、イソブテン、1-ブテンよりなる群から選択される、請求項6記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項8】前記アルキン化合物は、アセチレン、プロピエン、1-ブチチン、2-ブチチンよりなる群から選択される、請求項6記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項9】前記アルキン化合物はアセチレンである、請求項8記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項10】すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、実質的に純粋である、請求項1記載の基板上にアモルファス

2

## 水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項11】すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、98.5~99.99%の純度である、請求項10記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項12】前記炭化水素ガスは、ヘリウムでかなり希釈されて希釈ガスを生成する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項13】前記希釈ガスは、約50~1%の炭化水素と50~99%のヘリウムとからなる請求項12記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項14】前記希釈ガスは、2%のアセチレンと98%のヘリウムとからなる、請求項12記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項15】前記プロセス・ガスは、1~100sc cmの全流量で、および1~20mTorrの全圧で、前記チャンバ内に導入される、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項16】前記アモルファス水素添加炭素膜を堆積する前に、アルゴン、またはアルゴンおよび酸素のプラズマまたはイオンビームにより、前記基板をプレクリーニングする、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項17】前記アモルファス水素添加炭素膜は、水素を含むアモルファス結晶構造を堆積したものである、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項18】前記アモルファス水素添加炭素膜は、約500~5000オングストロームの厚さを有する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項19】前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm、248nm、または193nmの波長で、0.5~10%の光透過率を有する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項20】前記基板は、25~400°Cの範囲でプレヒートされ、前記波長で前記基板の光透過率を調整する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項21】酸素プラズマ中での反応性イオン・エッティングにより、前記アモルファス水素添加炭素膜をバターニングし、前記基板上にバターニングされた層を形成する工程をさらに含む、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項22】前記アモルファス水素添加炭素膜を、193nmレーザ・アブレーション・プロセスによってバターニングし、前記基板上にバターニングされた層を形成する、請求項1記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

50

3

【請求項23】基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、  
前記基板をアレクリーニング・ガスにさらす工程と、  
水素、酸素、ヘリウムを含むガスを与える工程と、  
グラファイト・ターゲットを与える工程と、  
前記グラファイト・ターゲットに電圧を印加する工程  
と、  
前記グラファイト・ターゲットを粒子ビームに向けて前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜をスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

【請求項24】スパッタ蒸着によって基板上に、ダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法であって、  
炭化水素およびヘリウムのガスを混合する工程と、  
前記基板と、炭素を含むターゲットとを有するスパッタ・チャンバを与える工程と、  
前記混合ガスを前記スパッタ・チャンバへ導入して、前記基板上へダイヤモンド・ライク炭素を堆積する工程と、を含む、基板上にダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アモルファス水素添加炭素膜のスパッタ堆積方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】位相シフトマスクは、次世代のマイクロ・プロセッサおよび高密度256Mバイト～1GバイトDRAMメモリ・チップの製造において重要な役割を演じるであろう。位相マスクは、オプティカル・ツールの露光焦点深度を増大させることによって、リソグラフィの基本原則を改良するであろう。このことは、フィーチャ尖鋭度(feature sharpness)を犠牲にすることなく、フォトレジストに高アスペクト比のプロファイルを複写することを可能にする。位相マスクは、また、小さい(0.25μm)トランジスタ・ゲートを形成し、回路速度を増大させるのに用いることができる。さらに、位相をシフトさせてマスク性能を向上させることによって、製造環境におけるオプティカル・ツールの寿命が延び、かなりのコスト節約ができるであろう。

【0003】提案されているいくつかの位相マスクの中で、文献Solid State Technology, January issue, page 43(1992)にBurn J. Linによって提案された単一層減衰シフタが、その製造の容易さの故に広く採用されている。この場合、フィーチャ・マスク・エッジで180°の位相シフトに対し5～10%の透過率を有する単一層のみが必要とされる。I-Line, 365nmでは、単一層Cr埋込みシフタが、文献Photomask Japan 1994, Japan Chapt

10

20

30

40

50

4

er of SPIE, Kanagawa Science Park, Kanagawa, Japan 1994にF. D. Kalkらによって提案されている。

【0004】また、365nmでは、許容できる性能を有するMoSi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>(モリブデンーシリコン-オキシナイトライド)の単一層が、文献Photomask Japan' 94, Japan Chapter of SPIE, Kanagawa Science Park, Kanagawa, Japan 1994にSaitoらによって提案されている。

【0005】しかし、DUV(紫外外), 248nmでは、これらのナイトライドおよびオキシナイトライド材料は、透過率が低い。したがって、単一層減衰位相シフタ材料としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(Si)膜が、248nmで高い透過率を実現できるとして、文献SPIE's 1994 Symp. on Microlithography, San Jose, CaliforniaにSaitoらによって提案されている。モリブデンーシリコン-オキシナイトライドおよびシリコンナイトライド-シリコン材料に関連する主な問題は、膜をエッチングするのに用いられる反応ガスがまた、石英基板をエッチングして、不所望な位相変化を生じさせることである。石英基板上に追加の膜を堆積して、RIEエッチング停止層として機能させるならば、マスクの製造においてプロセスが複雑になり費用が増大する。

【0006】埋込みシフタにおけるように、クロムオキサイドをエッチングするのに用いられる、塩素を主成分とするガスは、信頼性が悪く制御が難しいことが知られている。また、塩素ガスおよびヘキサバレンント(hexavalent)クロム化合物に関連する環境問題および安全の問題がある。

【0007】他のa-C:H膜が、A. Callegratiによる文献、J. Vac. Sci. Technol. B 11, 2697(1994)および米国出願第08/001, 374号明細書により提案されている。このような膜は、酸素プラズマ中で、あるいはエキシマレーザ・アブレーションを用いることにより、安全にエッチングされ、UVおよびDUVで位相の要件および透過率の要件を満たすことができる。これは、プロセス・パラメータを変えて膜中のダイヤモンド対グラファイト比を制御することによって、実現される。

【0008】前述したa-C:H膜は、プラズマ励起CVD(PECVD)によって堆積される。このようなプラズマは、クーロン力によって基板に引きつけられる非常に多数の粒子を生成する傾向があることが、G. S. Selwinらによって文献Appl. Phys. Lett., 57, 1990に報告されている。これは、マスクに不所望な欠陥を生じる。今日製造される光学的に暗いCrマスクは、非常に低い粒子計数、すなわち6インチ(15.24cm)平方当り30個以下の粒子を有

している。今日、半導体産業のために製造されるすべてのマスク・ブランクは、好適な堆積方法としてスパッタリングを用いて、粒子汚染のレベルを最小にしている。

【0009】グラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングの方法は、文献 LEYBOLD's Electronics Newsletter No. 4, 12/93, page 14 に報告されている。この文献では、アルゴン/アセチレン/水素のプラズマ混合ガス内で行われる。この場合、基板にバイアスが加えられて、高い膜密度および硬度が得られる。

【0010】他の方法が、K. J. Schulz および F. O. Sequeda によって文献 the IBM technical Disclosure Bulletin, vol. 37 No. 06A, June 1 994, page 423 に述べられている。このプロセスは、マグネットロン・スパッタリング・ターゲットに対し、低周波(30~150KHz)を用い、堆積は、グラファイト・ターゲットからのスパッタリングおよびメタンのような炭化水素供給ガスのPECVDの両方により行われる。

【0011】上述したすべてのプロセスは、記録磁気ディスクのような磁気メモリ装置を被覆するのに最適である。a-C:H膜堆積は、最適化されて、記録磁気ヘッドおよび炭素被覆磁気ディスクとの間の低摩擦係数を達成する。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、UV(紫外線、例えば I-Line 365 nm) および DUV(遠紫外線、例えば 248 nm および 193 nm) 減衰位相シフト・マスクを形成するのに必要な光学特性を有する a-C:H 膜をスパッタリングする方法を提供することにある。この方法は、余分のコストまたはツール/プロセスの開発を必要とすることなく、マスク・ブランク産業に用いられている現在の製造ツールに容易に拡張することができる。

【0013】本発明の他の目的は、アルゴン/炭化水素/ヘリウム/水素/酸素の混合ガス(炭化水素は、好適には、ヘリウム中に希釈されたアセチレンである)中で、グラファイト・ターゲットからのスパッタリングによって、堆積を行うことにある。反応性炭化水素ガスは、大きい屈折率を実現するといったような、PECVD 膜に類似の特性を有する膜を作成するのを助ける。水素および酸素は、膜透過率を増大させる働きをする。アルゴンをベースとしたスパッタリング・プロセスは、純粋な PECVD プロセスに関連した粒子汚染の問題を軽減する。

【0014】本発明のさらに他の目的は、UV および DUV での膜の光学特性が最適化されて、半導体デバイスの製造に用いられる減衰位相マスクおよび普通のマスクの要件を満たす反応性スパッタリングの方法を提供する

ことにある。プロセス・ガスの化学的性質およびプロセス・パラメータは、特に最適化されて、必要な光学特性を実現する。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の広い態様は、アモルファス水素添加炭素膜のスパッタ堆積方法である。

【0016】本発明の特定の態様は、アルゴン/炭化水素/水素/酸素のプラズマ中で、グラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって、基板上に水素添加アモルファス炭素膜を堆積することである。

【0017】特に、アルゴンと、少量の水素と、キャリア・ガスとしての水素により十分に希釈されたアセチレンと、任意の少量の酸素とを用い、基板上に a-C:H 膜を堆積する。本発明により製造される膜は、光学的に透明であるが、365 nm, 248 nm, 193 nm の波長で部分的に吸収性があり、単一層減衰位相シフト・マスクの応用には極めて有用となる。さらに、本発明によって形成された膜は、酸素反応性イオン・エッティング・プロセスまたはレーザ・アブレーション・プロセスによって、容易にエッティングされ、したがってマスク応用のバーニングを容易にする。

【0018】本発明の他の特定の態様は、反応性スパッタリングによって、基板上にアモルファス炭素膜を堆積する方法であって、この方法は、アルゴン、水素、任意の少量の酸素、炭化水素およびヘリウム・ガスを混合する工程と、グラファイト・ターゲットと基板とを有する反応性スパッタ・チャンバを与える工程と、前記プロセス混合ガスを前記チャンバに導入する工程と、前記グラファイト・ターゲットに DC バイアス電位に加えて、プラズマを開始させ、ターゲットの反応性スパッタリングによって、基板上に a-C:H 膜を堆積する工程とを含んでいる。

【0019】特に、本発明は、アルゴンと、水素と、酸素と、水素によって十分に希釈されたアセチレンとからなる混合ガスを用いて、グラファイト・ターゲットから膜を反応性スパッタすることによって、アモルファス炭素膜を堆積する方法を与える。この方法を用いることによって形成されたアモルファス炭素膜は、光学的に透明であるが、UV および DUV では部分的に吸収される。

特に、マスク・フィーチャ・エッジでの 180° 位相シフトに必要とされる膜厚に関係した UV および DUV 透過率を、365 nm, 248 nm, 193 nm の波長で、5~10% とすることができる。また DUV では、1% より小さい透過率が得られ、この膜を、これらの波長で普通のフォトリング・マスクとして使用できるようにする。可能なマスク製造のフローチャートも含まれている。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、グラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって、単一層減衰

位相シフト・マスク吸収体として用いられる高品質で硬質の水素添加アモルファス炭素膜を形成する方法に関する。本発明によって形成された膜の、UVおよびDUVにおける光学特性、およびリソグラフィック・フィーチャは、前述したシフタを埋め込むモリブデンーシリコンーオキシナイトライド、シリコンナイトライドシリコン、およびクロムのような他の膜から得られたものより非常に優れている。したがって、本発明のアモルファス炭素膜で被覆された石英基板は、UVおよびDUV波長で用いられる減衰位相シフト・マスクの製造のためのマスク・ブランクとして非常に有用である。

【0021】図1は、本発明のアモルファス炭素膜を堆積するために用いることのできるスパッタ堆積装置8の図である。この装置は、反応チャンバ(スパッタリング・チャンバ)10を備えている。この反応チャンバは、スロットル・バルブ9を有し、このバルブは、反応チャンバを図示しない真空ポンプから分離する。グラファイト・スパッタリング・ターゲット19は、反応チャンバ10に取り付けられている。永久磁石18は、スパッタリングの際にプラズマ密度を高めるために、ターゲットの裏側に設けられている。スパッタリング・ターゲットは、DC電源14に電気的に接続されている。イオン銃17は、反応チャンバ10に取り付けられている。注入口16は、Arガスをイオン銃に流入させる。石英基板12は、サンプル・ホルダ13上に取り付けられている。石英基板12はサンプル・ホルダ(機械的駆動部)13上に取り付けられているので、サンプル・ホルダは石英基板をスパッタリング・ターゲットまたはイオン銃の前で前後に移動することができる。イオン・ビーム・クリーニングの際には、基板12は、均一なクリーニングができるようにイオン銃17の前で前後に移動される。反応性スパッタリングの際には、基板12は、均一な膜堆積ができるようにスパッタ・ターゲット19の前で前後に移動される。

【0022】また、反応チャンバ10は、種々のガスを反応チャンバ10内に導く導管20、21、22、23を備えている。例えば、予め混合された炭化水素ヘリウム混合ガス、水素ガスおよび酸素ガスは、それぞれ導管21、22、23を経て反応チャンバ10内に導かれ、一方、イオン・ビーム・クリーニングとスパッタリングのためのArガスは、導管20を介して導かれる。

【0023】本発明で用いられる炭化水素ガスは、最初はガス状であり、次にこのプロセスで用いられる反応条件でプラズマを形成することができる、どのような炭化水素化合物でもよい。炭化水素の用語は、化合物を構成する分子が、炭素原子と水素原子のみを含んでいることを意味している。本発明の一実施例によれば、飽和または不飽和炭化水素化合物を、このプロセスで用いることができる。定義によれば、飽和炭化水素化合物は、分子が単結合炭素のみを含んでいる化合物であり、一方、不

飽和化合物は、分子が2重または3重結合炭素を含んでいる化合物である。このプロセスで考えられている適切な炭化水素は、アルカン、アルケンおよびアルキンを含んでいる。

【0024】アルカンは、ここでは分子が炭素原子間に単結合のみを含む化合物として定義される。このプロセスで用いることができる適切なアルカンは、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のような化合物を含んでいる。これらのアルカンの中で、メタンが最も好適である。

【0025】アルケンは、ここでは分子が2重結合炭素を含む化合物として定義される。このプロセスで用いることができるアルケン化合物は、エテン、プロペン、イソブテン、n-ブテン等のような化合物を含んでいる。

【0026】アルキン化合物は、ここでは分子が3重結合炭素を含む炭化水素として定義される。このプロセスで用いられる適切なアルキンは、アセチレン、プロピル、1-ブチン、2-ブチン等のような化合物を含んでいる。これらのアルケンの中で、アセチレンが最も好適である。

【0027】本発明の特に好適な実施例では、アモルファス炭素膜の形成に用いられる好適な反応性炭化水素ガスはアセチレンである。さらに、アセチレン/メタンのような炭化水素ガスの混合ガスを、本発明の反応性炭化水素ガスとして用いることもできることを理解すべきである。炭化水素は、混合ガスにおける炭化水素の最終濃度が1%~約10%となるようにヘリウムで希釈するのがより好適である。炭化水素は、全混合ガスの約2%を構成するのが最も好適である。

【0028】本発明で用いられるガスは、95.5%より大きい純度を有するのが好適である。好適な実施例では、ガスは、約98.5%~約99.99%の範囲の純度を有する。ガスは、約99.99%の純度を有するのが最も好適である。

【0029】高純度の希釈された炭化水素ガスは、反応チャンバに導入される前に、同じガス・シリンドラ内で予め混合される。アルゴンガス、水素ガス、酸素ガス、および炭化水素/ヘリウム・ガスは、約1 mTorr~50 mTorrのプロセス混合ガスの全圧を与えるのに十分な流量で、それらを個々の流量調節器を最初に通すことによってチャンバ内に導入される。最も有効なアモルファス炭素膜を形成するには、プロセス混合ガスの圧力が約1~20 mTorrであるのが好適である。上記の条件は、流量調節器を介して炭化水素/ヘリウム・ガスを別個に導入することによって、または所望のスパッタリング圧を与えるいかなる可能かつ安全な組合せで幾つかのガス・シリンドラ内で、アルゴン、水素、酸素、炭化水素/ヘリウムを予め混合することによっても得ることができる。アルゴン、酸素、水素、炭化水素/ヘリウムの混合ガスを、個々の流量調節器を介してチャンバ内に

導入するのがより好適である。

【0030】本発明のアモルファス炭素膜で被覆される適切な基板は、プラスチック、金属、色々な種類のガラス、磁気ヘッド、電子チップ、電子回路ボード、半導体デバイス等のような素材を含んでいる。被覆される基板は、スパッタリング・チャンバ装置内に配置することができるならば、どのような形または大きさであってもよい。したがって、あらゆる大きさを有する規則的または不規則的形状の対象物を、本発明において用いることができる。基板は、半導体デバイスの製造に用いられるフォトリソグラフィ・マスクの生産において用いられる石英板またはガラス板であるのがより好適である。

【0031】基板は、スパッタ装置の反応性スパッタリング・チャンバ内の基板ホルダに取り付けられる。次に、反応性スパッタリング・チャンバは密閉され、約 $1 \times 10^{-4}$ ～約 $1 \times 10^{-7}$  Torr の範囲の圧力になるまで真空排気される。

【0032】上述した所望の圧力範囲まで反応チャンバを真空排気した後に、基板を、25～400°Cの温度に任意に加熱することができる。基板は、全堆積プロセスを通じて、25°Cの一定温度に保持するのがより好適である。

【0033】用いられる基板物質は、アモルファス炭素膜を堆積する前に、チャンバに取り付けられたイオン銃を用いて、その場イオン・ビーム・クリーニングを行ふことができる。本発明で用いられる適切なクリーニング技術は、水素、アルゴン、酸素、窒素またはこれらの混合物を用いたプラズマ・スパッタリングまたはイオン・ビーム・クリーニングを含んでおり、これらは、単独で、または適切な連続した組合せで実行される。

【0034】所望のポンプダウン圧に達した後に、混合ガスが、約1～100 sccm の全流量で反応性スパッタ・チャンバに導入される。反応性混合ガス（すなわちヘリウムで希釈されたアセチレン）の流量割合が5～100 sccm であり、スパッタリング・ガス（すなわちアルゴン）の流量が1～100 sccm であり、水素ガスおよび任意の酸素ガスの流量が1～10 sccm であるのがより好適である。炭化水素とヘリウムの混合ガスの流量が約21 sccm であり、アルゴン・スパッタリング・ガスの流量が約7 sccm であり、水素ガスおよび任意の酸素ガスのそれぞれの流量が約1 sccm であるのが最も好適である。炭化水素とヘリウムの混合ガスは、約1～20 mTorr の圧力で反応チャンバ内に導入される。混合ガスが約7 mTorr の圧力で導入されるのが、本発明の他の好適な態様である。混合ガスの反応性スパッタリング・プラズマを得るためにには、グラファイト・ターゲットを、堆積プロセスを通じて、約300～800 V の一定DCバイアスに保持する。カソード・バイアスを、プロセスを通じて、約500 V に保持するのが最も好適である。この電圧は、DC電源を用いる

ことによってターゲットに供給される。スパッタ・ターゲットに加えられるパワー密度は、0.8～19.4 W/cm<sup>2</sup> である。本発明で用いられるパワー密度は、好適には、堆積プロセスを通じて、約2 W/cm<sup>2</sup> に維持される。アモルファス炭素膜は、基板上で膜の実質的に連続した被覆が得られるような速度で基板上に堆積される。特に、前述したプロセス・パラメータを用いることによって、アモルファス炭素膜は、約20～400 オングストローム/分の速度で基板上に堆積される。基板にアモルファス炭素膜を堆積する速度は、66 オングストローム/分の速度であるのが最も好適である。

【0035】本発明によれば、基板上に堆積されたアモルファス炭素膜は、500～5000 オングストロームの厚さである。アモルファス炭素膜被覆の厚さは、100～2500 オングストロームであるのがより好適である。膜の厚さおよび/または水素含有量を変えることによって、膜の透過率を変えることができる注目すべきである。したがって、水素を含むプロセス・ガスを用いて、膜の厚さおよび/または水素含有量を単に増加または減少させることによって、所定の透過率で基板を作ることが可能である。このプロセスによって形成されたアモルファス炭素膜の好適な透過率は、約1000～2500 オングストロームの膜厚に相当する365 nm, 248 nm, および193 nm の波長では約5～10% の範囲である。

【0036】基板上にアモルファス炭素膜を堆積した後に、特定の応用に依存する被覆物質を、アニールまたはアニールしないことができる。アニーリングは、一般に、アルゴン/水素雰囲気中で基板を100～400°C に加熱することを含む。アモルファス炭素膜は、アニールしないのが最も好適である。

【0037】本発明のアモルファス炭素膜は、また、非常に硬質の保護被覆を有する基板を与える。アモルファス炭素膜は、約550～約750 nm の波長で光学的に透明であり、190～500 nm の波長で部分的に吸収性である。

【0038】主に、本発明によって形成されたアモルファス炭素膜は、UV (365 nm) およびDUV (248 nm および193 nm) 単一層減衰位相シフト・マスクのための理想的な吸収体として用いられる。そのようなフォト・マスクは、ある限界レベルの将来の半導体チップの製造において、クロム・マスク・ブランクを置き換えるものとして用いられるであろう。これらのマスクは、光学的リソグラフィ・ツールの光学的性能を高めるであろう。

【0039】炭素フォトマスクを、高フルエンスの193 nm レーザ放射線または酸素中の反応性イオン・エッティングを用いて、レーザ・アブレートすることができる。酸素反応性イオン・エッティング (RIE) プロセスにおける炭素とフォトレジストとの間のエッティング速度

11

比は、約1:2である。これは、炭素フォトマスクを、従来の技術を用いてエッチングでき、パターニングできることを意味している。炭素が集束イオン・ビーム法によって堆積されるので、膜欠陥を免れるために欠陥マスクを修正することは、可能である。不透明欠陥の修正、すなわち不所望な領域からの炭素の除去は、レーザ・アブレーションによって可能である。したがって、本発明により教示される方法によって、正しい光学特性の炭素膜が作成されるので、今日存在する他のサポート処理手段により、欠陥のないマスクを作成できる。

【0040】位相シフト・マスク技術において、マスク・フィーチャ・エッジにおける干渉効果を減じ、したがってフォトレジスト・プロファイルの解像度を増大させるためには、次の炭素膜厚さが要求される。

【0041】

$$d = (\lambda / 2) / (n - 1) \quad (1)$$

ここにdは、プロファイロメトリ(profilometry)によって測定された膜厚であり、 $\lambda$ は、イメージング・プロセスにおいて用いられる放射線波長であり、nは、その波長での膜の屈折率である。一般に、nの値は1.6～2.2の範囲にある。より一般的には、nの値はDUVで1.71～1.78である。水素がプロセスに加えられると、屈折率は減少し、膜透過率は増加する。ここで用いられるプロセスについては、UVおよびDUVで4～10%の透過率が、容易に得られる。

【0042】本発明の炭素膜は、248 nmで9～11%の低反射率を有し、レチクル/マスクから反射された不所望なフレアを減少させる働きをする。

【0043】以下の例は、本発明の範囲を説明するために与えられる。これらの例は、説明のためのみに与えられるので、実施される発明は、これらに限定されるものではない。

【0044】例1

次の例は、アルゴン/水素/アセチレン/ヘリウムの混合ガス内でグラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって基板、好ましくは石英板上にアモルファス炭素膜を堆積するプロセスを説明するために与えられる。

【0045】1インチ(2.54 cm)円形石英ディスク上に、5インチ(12.70 cm)×5インチ(12.70 cm)×0.090インチ(0.228 cm)厚さの石英板上に、および6インチ(15.24 cm)×6インチ(15.24 cm)×0.250インチ(0.635 cm)厚さの石英板上に、アモルファス炭素膜を堆積するための実験を行った。すでにプレクリーニングされた基板は、(フィルタリングされた)窒素ガスでブロー・ドライされ、図1の基板ホルダに取り付けられる前に残留微粒子が除去される。その後、反応チャンバは、約 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下のベース圧まで真空排気される。基板は、まず、1 mTorrの圧力におい

10

20

30

40

50

12

て500 V, 1 mA/cm<sup>2</sup>のビーム電流密度で3分間、イオン・ビーム・クリーニングされ、石英基板への炭素膜の良好な接着を確実にした。アモルファス炭素膜は、1.94 W/cm<sup>2</sup>のパワー密度および7 mTorrの圧力において、それぞれ7/1/21 sccmの流量比(プロセス388、表1)でアルゴン/水素/アセチレン-ヘリウムの混合ガスから堆積された。このプロセスで用いられるガスは、約99.99%よりも高い純度を有し、さらに、炭化水素/ヘリウムの混合ガスは、98%のアセチレンと2%のヘリウムとで構成されている。アモルファス炭素膜は、約66オングストローム/分の速度で基板に堆積された。プロセスは、約1600～1700オングストロームの膜厚が得られた後に停止された。

【0046】例2

次の例は、アルゴン/水素/アセチレン-ヘリウムの混合ガスでグラファイト・ターゲットからの反応性スパッタリングによって形成されたアモルファス炭素膜の光学特性を説明する。例1で説明したように被覆された基板の、この例により測定された光学特性は、1)光学濃度OD、2)パーセント透過率T%、3)位相角f、4)屈折率nである。光学濃度ODは、膜の透過率Tの10を底とする対数として定義される。ここに、Tは、入射光強度に対する透過光強度の比として定義される。したがって、

$$OD = \log_{10} T \quad (2)$$

および

$$T = 10^{-OD} \quad (3)$$

である。さらに、光学濃度は、下式に示すように厚さに正比例する。

【0047】

$$OD = \alpha d \quad (4)$$

ここに、 $\alpha$ は、測定される波長に依存する物質の特性である線形吸収係数である。この例における光学濃度は、IBM製Model #9420 UV-可視分光光度計を用いて、900～200 nmの波長範囲で測定された。代表的なスペクトルを、図2に示す。

【0048】アモルファス炭素膜の位相角は、257 nmで動作する2ビーム・レーザ干渉計によって直接に測定された。このセットアップについての説明は、O. D. oveらによる文献Proc. 12th Annual BACUS, SPIE, Sunnyvale C

A., Sept. 1992に記載されている。この技術では、Arイオン・レーザから514 nmで数Wの緑色光ビームを、周波数二倍器に通過させることによって、257 nmで約1 mWの放射線が得られる。基板での複数のスポットは、直径が約30 μmであり、300 μmだけ離間されている。石英基板と、石英基板上のa-C:H被覆領域とを通るビームの光学路の差を比較することによって、直接的な位相測定値が得られた。これ

13

は、尖鋭なa-C:H/石英のステップを横切って2つのビームを低速で移動させることによって、行われた。このような尖鋭なステップは、標準的なフォトリソグラフィによって定められるフォトレジスト・ステンシルを経て、アモルファス炭素膜を反応性イオン・エッティングすることによって、形成された。このセットアップを用いた位相測定によるデータを、図3に示す。

【0049】石英基板上に堆積されたa-C:H膜上の位相角測定値を用いて、(1)式を書き直した下式によって、膜の屈折率nを計算した。

【0050】

$$n = 1 + \lambda(\phi)/d \quad (5)$$

ここに、 $\lambda(\phi)$ は、次式によって波長の一部に変換された、測定位相角 $\phi$ (度)である。

【0051】

$$\lambda(\phi) = \lambda \times (\phi/360) \quad (6)$$

ここで用いられる種々のプロセスに対し、一般的な屈折率nの値は、1.75~1.85の範囲で変化した。nの値は、257 nmで計算された。我々は、248 nmでは、屈折率nはこの値からあまり変化しないものと仮定した。さらに、248 nmで180°の位相を目標とする場合には、約6.5°の補正を、257 nmで測定された位相に加えて、波長の差を考慮しなければならない。したがって、図3に示す例は、約186°±3°の位相を有している。

【0052】図8の表1は、前述したプロセス・パラメータおよび光学特性の概要を示している。表1には、488 nmでの透過率が加えられていることに注意されたい。現在の工業プラクティスでは、マスクを通る透過光を測定することによって、この波長での欠陥に対し、マスクが検査される。これらの検査ツールが許容する、488 nmでの最大の透過率は、約80%である。本発明の方法によって製造されたa-C:H膜は、この要件を満たすことは明らかである。

【0053】表1は、光学特性を、行データ形式で表している。いくつかのプロセスで、180°±5°の位相角が得られることを示している。これらの位相角は、257 nmで測定された。したがって、表1の行位相角データに6.5°の修正を加えることによって、248 nmでの対応する正しい位相角が得られる。位相角と厚さは正比例するので、表1で示されるプロセスに対し248 nmで180°位相シフトを発生するのに必要な膜厚を計算することができる。また(4)式によれば、光学濃度ODと膜厚dとは、吸収係数αを介して正比例する。したがって、180°の位相角に対応する各膜厚に対して、対応する光学密度を計算することができる。たとえば、表1のプロセス386から、1665オングストロームの全膜厚に対して、257 nmで169°の位相変化を計算した。248 nmでの対応する位相変化は、約176°となる。したがって、(180/176)

14

$6) \times 1665 = 1703$  オングストロームの膜厚は、248 nmでの所望の180°位相変化を生じる。対応する光学濃度は、 $OD = (1703/1665) \times 0.99 = 1.01$  となる。(3)式を用いて、透過率は $T = 10^{-OD} = 0.098 (9.8\%)$  である。

【0054】表2は、(1)式を用いた、248 nmでの180°位相シフトに必要な膜厚と、表1のデータから推定された対応する光学特性とを示している。したがって、適当な膜厚を選ぶことによって、プロセス混合ガスのようなプロセス・パラメータを変えて、4.7~11.2%の透過率を得ることができる。例1に説明した反応性スパッタ堆積プロセスの期間の注意深いタイミングによって、石英基板上に堆積された適当な膜厚が達成される。

【0055】例3

この例は、アモルファス炭素膜の膜特性を、どのように変更して、I-Line 365 nmおよびDUV 193 nmでの減衰位相シフト・マスク、および通常のマスクとして、その使用を拡張できるかを説明する。表1に説明したプロセスは、248 nmで作用する減衰位相シフト・マスクに対し、最適化されている。

【0056】まず初めに、365 nmで5~10%の透過率を有する膜を形成するプロセスを説明する。図4は、プロセス381の光学濃度対波長の関係を示す。365 nmで、0.72の光学濃度ODが得られる。365 nmでのアモルファス炭素膜の屈折率は、約14%の量だけ、257 nmでの値より大きいことが、Calligariらにより文献J. Vac. Sci. Technol. A 11, 2697 (1994) に報告されている。

したがって、プロセス381に対し、表1に示される257 nmでの値から計算された屈折率は、 $n = 1.78 \times 1.14 = 2.03$  となる。(1)式を用いて、365 nmで180°の位相シフトを発生させるのに必要な膜厚は、 $d = (365/2) / (2.03 - 1) = 177.2$  nm (1772オングストローム) である。

対応する光学濃度は $OD = (1772/1650) \times 0.72 = 0.77$  である。(4)式を用いることによって、17%の対応透過率が得られる。この値は、必要とされる10%の値よりも大きい。透過率を少なくとも

10%に減少させるためには、膜を、上昇温度で堆積し、または室温で堆積し、そしてアニールすることができ、あるいは上昇温度で堆積し、そしてアニールすることができる。すべてのこれらのケースにおいて、水素のロスが発生し、四方(tetrahedral)結合の量が減少し、三方(trigonal)グラファイト結合の量が増大する。このことは、10%以下の透過率の条件を満たすことのできる、光学的に暗い膜を形成する。基板堆積温度は100~300°Cとするのが好適であり、およびアニール温度は100~400°Cとするのが好適である。

15

【0057】プロセス混合ガスに水素が加えられると、高い透過率が実現されるので、表1の390に示されるプロセスを用いて、193nmでの減衰位相シフトとして用いられるアモルファス炭素膜を堆積することができる。

【0058】193nmでは、屈折率を、表1に記載されている屈折率よりも小さくすることができる。ここで、 $n = 1.70$ であると仮定する。図5から、193nmでの光学濃度の推定値は、1.41である。膜厚は、1668オングストロームである。(1)式を用いて、193nmで180°の位相シフトを発生させるのに必要な膜厚は、 $d = (193/2)/(1.70 - 1) = 137.9\text{ nm}$ (1379オングストローム)である。対応する光学濃度は、 $OD = (1379/1668) \times 1.41 = 1.17$ である。(4)式を用いて、6.8%の透過率が得られる。この数値は、必要とされる5~10%の目標内にある。混合ガスに水素が用いられるならば、低い透過率が得られる。

【0059】かなり大きい透過率を必要とするならば、混合ガスに少量の酸素を加えることができる。表1のプロセス394に示されるパラメータを用いるが、1sc cmの酸素ガスを加えて、堆積された膜に対する、光学濃度対波長が、また、図5に示されている(下側のカーブ)。この膜は、非常に高い光透過性を示している。CVDプロセス中に、グラファイト成分をエッチング除去することによって、酸素が低温でダイヤモンド形成を促進することが、Y. Liouらによって文献Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 162, page 109, 1990に示されている。したがって、少量の酸素ガスを用いた反応性スパッタリングによって堆積された炭素膜について、同じ効果が生じる。膜厚は1740オングストロームであり、推定光学濃度は1.12である。 $n = 1.7$ と仮定し、上述したと同様の議論を用いて、13%の透過率が得られる。したがって、混合ガスを注意深く変えることによって、193nmで5~13%の透過率を得ることができる。

【0060】従来のフォトリソグラフィック・シャドウ・マスクでは、光学濃度が2より大きく、あるいは透過率が1%より小さいと、膜吸収が非常に大きくなる。膜厚は、2500オングストロームより小さくなければならない。というのは、膜厚が大きいと、欠陥密度が増大し、パターン・エッジ・プロファイルが低下するからである。表1のプロセス381から、上記要件を満たす、光学濃度 $OD = (2500/1650) \times 1.37 = 2.08$ が得られる。したがって、DUVでは、アモルファス炭素膜を、普通の(位相シフトの無い)DUV吸収体として用いることができる。

#### 【0061】例4

この例は、前記実施例で説明したアモルファス炭素膜を用いて、どのようにして実際的な減衰位相シフト・マス

10

20

30

40

50

16

クを製造できるかを説明する。

【0062】アモルファス炭素膜が、いかなる寸法とすることのできるプレクリーニングした石英板上に堆積される。より好適な石英板は、5インチ(12.7cm)平方、0.090インチ(2.28cm)厚さであり、6インチ(15.2cm)平方、0.150インチ(0.38cm)厚さであり、6インチ(15.2cm)平方、0.250インチ(0.63cm)厚さである。より好適には、基板は6インチ(15.2cm)平方、0.250インチ(0.63cm)厚さである。表2に示されたパラメータによって、膜堆積が選択される。次に、フォトレジストが、アモルファス炭素被覆石英板上にスピニ塗布される。次に、フォトレジストは、レーザ書き込みツールに露光され、現像される。レーザ書き込みは、なんらの基板充電を生ぜず、したがってイメージ变形が避けられる。このイメージ变形は、a-C:H膜のような電気的絶縁膜上のレジストの電子ビーム・パターニングにとって共通の問題である。レジストをイメージした後、酸素プラズマ内で反応性イオン・エッチング(RIE)を用いて、a-C:H膜をエッティングすることができる。石英は、エッティング停止層として機能する。レジストを除去した後、マスクが完成する。この製造プロセスを、図6に概略的に示す。石英基板60の表面62上に、本発明に従って、アモルファス炭素膜64をスパッタする。フォトレジスト66を、膜64上に堆積し、パターニングする。酸素RIEを用いて、パターニングされたフォトレジストにより、アモルファス炭素膜64内にパターンをエッティングする。フォトレジストを、位相シフト・マスク68を残して、除去する。

【0063】あるいはまた、電子ビームを用いて膜をパターニングする場合の、製造プロセスの概要を以下に説明し、図7に示す。ブランケット・アモルファス炭素膜70を、石英基板74の表面72上に堆積する。電子ビーム・パターニングは、絶縁a-C:H膜の充電を生じるので、アモルファス炭素膜の上に、薄い金属層76(A1, Cr, Ti)を堆積する。次に、フォトレジスト78を、構造上にスピニ塗布し、電子ビーム・ライタに露光させて、現像する。ウェットまたはドライのエッティングを用いて、金属膜をパターニングし(パターン80)、レジストを除去する。アモルファス炭素膜は、金属のエッティングに用いられる化学物質およびドライ・エッティング・ガスに対して非常に耐性があるので、エッティング停止層として働く。次に、金属層をエッティング・マスクとして働きさせて、RIEによりアモルファス炭素膜をエッティングして、パターン82を作成する。最後に、ウェット化学エッティングによって金属層を除去し、石英基板上にパターニングされたアモルファス炭素膜を残す。このようにして、マスク84が完成される。

【0064】本発明を好適な実施例により説明したが、当業者であれば、本発明の趣旨と範囲から逸脱すること

17

なく、種々の変形、変更が可能である。

【0065】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

(1) 反応性スパッタ堆積によって基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、アルゴンと、水素と、酸素と、炭化水素およびヘリウムを含む反応性ガスとを含むプロセス・ガスを与える工程と、前記基板と、前記基板とグラファイト・ターゲットをブレクリーニングするイオン銃と、前記チャンバを真空排気するポンプ手段とを有する堆積チャンバを与える工程と、前記イオン銃を介して不活性ガスを含むブレクリーニング・ガスを導入し、イオン形態で前記ブレクリーニング・ガスのエネルギー・フラックスを生成し、前記ブレクリーニング・ガスを用いて前記基板をブレクリーニングする工程と、前記堆積チャンバに前記プロセス・ガスを導入し、前記グラファイト・ターゲットにDCバイアス電圧を印加し、前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜を反応的にスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(2) 前記炭化水素は、不飽和化合物または飽和化合物である、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(3) 前記飽和炭化水素はアルカンである、上記(2)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(4) 前記アルカン化合物は、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群から選択される、上記(3)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(5) 前記アルカン化合物はメタンである、上記(4)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(6) 前記不飽和炭化水素は、アルケンおよびアルキンよりなる群から選択される、上記(2)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(7) 前記アルケンは、エテン、プロパン、イソブテン、n-ブテンよりなる群から選択される、上記(6)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(8) 前記アルキン化合物は、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチンよりなる群から選択される、上記(6)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(9) 前記アルキン化合物はアセチレンである、上記(8)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(10) すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、実質的に純粋である、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

18

(11) すべての前記アルゴン、前記水素、前記酸素、前記炭化水素ガス、前記ヘリウム・ガスは、98.5～99.99%の純度である、上記(10)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(12) 前記炭化水素ガスは、ヘリウムでかなり希釈されて希釈ガスを生成する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(13) 前記希釈ガスは、約50～1%の炭化水素と50～99%のヘリウムとからなる上記(12)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(14) 前記希釈ガスは、2%のアセチレンと98%のヘリウムとからなる、上記(12)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(15) 前記プロセス・ガスは、1～100 sccmの全流量で、および1～20 mTorrの全圧で、前記チャンバ内に導入される、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(16) 前記流量は5～100 sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(17) 前記流量は約20 sccmである、上記(16)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(18) 前記アルゴン・ガスの流量は、1～100 sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(19) 前記アルゴン・ガスの流量は、約7 sccmである、上記(18)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(20) 前記水素ガスの流量は、0～10 sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(21) 前記水素ガスの流量は、1 sccmである、上記(20)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(22) 前記酸素ガスの流量は、1～10 sccmである、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(23) 前記反応性ガスの、前記アルゴン・ガスおよび前記水素ガスに対する流量比は、20：7：1である、上記(15)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(24) 前記全流量の1%の量で加えられた酸素ガス流をさらに含む、上記(23)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(25) 前記グラファイト・ターゲットは、約300～約800Vの負のDC電圧でバイアスされる、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(26) 前記グラファイト・ターゲットのDCバイアス

50

19

は、約500Vである、上記(25)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(27) 前記グラファイト・ターゲットに加えられるDCパワー密度は、約0.8～約20W/cm<sup>2</sup>である、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(28) 前記グラファイト・ターゲットに加えられるDCパワー密度は、2W/cm<sup>2</sup>である、上記(27)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(29) 前記アモルファス水素添加炭素膜を堆積する前に、アルゴン、またはアルゴンおよび酸素のプラズマまたはイオンビームにより、前記基板をアレクリーニングする、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(30) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、水素を含むアモルファス結晶構造を堆積したものである、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(31) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約500～5000オングストロームの厚さを有する、上記

(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(32) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約100～2500オングストロームの厚さを有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(33) 前記基板は、ガラス板または石英板よりなる群より選択される、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(34) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約20～400オングストローム/分の速度で堆積される、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(35) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、約65オングストローム/分の速度で堆積される、上記(34)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(36) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm, 248nm, または193nmの波長で、0.5～10%の光透過率を有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(37) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、488nmの波長で、80%より小さい光透過率を有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(38) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm, 248nm, または193nmの波長で、1.6～2.2の屈折率を有する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

20

(39) 前記基板は、25～400°Cの範囲でプレヒートされ、前記波長で前記基板の光透過率を調整する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(40) 光透過率を有する前記アモルファス水素添加炭素膜は、100～400°Cの温度でアニールされて、前記光透過率を調整する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(41) 酸素プラズマ中での反応性イオン・エッティングにより、前記アモルファス水素添加炭素膜をバターニングし、前記基板上にバターニングされた層を形成する工程をさらに含む、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(42) 前記アモルファス水素添加炭素膜を、193nmレーザ・アブレーション・プロセスによってバターニングし、前記基板上にバターニングされた層を形成する、上記(1)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(43) 前記アモルファス水素添加炭素膜は、365nm, 248nm, または193nmの波長で、単一層減衰位相シフト・マスクとして使用できるように、365nm, 248nm, または193nmの波長で屈折率を有する、上記(41)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(44) 前記アモルファス水素添加炭素膜の厚さおよびその屈折率は、前記アモルファス水素添加炭素膜が、365nm, 248nm, または193nmの波長で、単一層減衰位相シフト・マスクとして使用できるようなものである、上記(42)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(45) 365nm, 248nm, または193nmの波長で、前記アモルファス水素添加炭素膜の光学濃度は、前記アモルファス水素添加炭素膜が前記波長で普通のフォトリソグラフィ・マスクとして用いることができるよう、1～3の範囲にある上記(41)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(46) 365nm, 248nm, または193nmの波長で、前記アモルファス水素添加炭素膜の光学濃度は、前記アモルファス水素添加炭素膜が前記波長で普通のフォトリソグラフィ・マスクとして用いることができるよう、1～3の範囲にある上記(42)に記載の基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(47) 上記(1)の方法により製造された被覆基板。

(48) 上記(39)の方法により製造された被覆基板。

(49) 上記(40)の方法により製造された被覆基板。

(50) 上記(41)の方法により製造された被覆基板。

50 (51) 上記(42)の方法により製造された被覆基

21

板。

(52) 上記(43)の方法により製造された被覆基板。

(53) 上記(44)の方法により製造された被覆基板。

(54) 上記(45)の方法により製造された被覆基板。

(55) 上記(46)の方法により製造された被覆基板。

(56) 基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法であって、前記基板をプレクリーニング・ガスにさらす工程と、水素、酸素、ヘリウムを含むガスを与える工程と、グラファイト・ターゲットを与える工程と、前記グラファイト・ターゲットに電圧を印加する工程と、前記グラファイト・ターゲットを粒子ビームに向けて前記基板上にアモルファス水素添加炭素膜をスパッタ堆積する工程と、を含む、基板上にアモルファス水素添加炭素膜を堆積する方法。

(57) スパッタ蒸着によって基板上に、ダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法であって、炭化水素およびヘリウムのガスを混合する工程と、前記基板と、炭素を含むターゲットとを有するスパッタ・チャンバを与える工程と、前記混合ガスを前記スパッタ・チャンバへ導入して、前記基板上へダイヤモンド・ライク炭素を堆積する工程と、を含む、基板上にダイヤモンド・ライク炭素膜を堆積する方法。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するのに有用なスパッタ堆積装置の概略図である。

【図2】本発明によって形成されたアモルファス炭素膜の光学濃度対波長のプロットを示す図である。

【図3】マスク変位の関数として位相角信号のプロット

22

を示す図である。

【図4】本発明による他のアモルファス炭素膜の光学濃度対波長のプロットを示す図である。

【図5】本発明による他のアモルファス炭素膜の光学濃度対波長のプロットを示す図である。

【図6】本発明により位相シフト・マスクを製造するためにRIEエッチングを使用するプロセスを概略的に示す図である。

【図7】本発明により位相シフト・マスクを製造するために電子ビームを使用するプロセスを概略的に示す図である。

【図8】257nmの波長におけるプロセス・パラメータと光学特性の表を示す図である。

【図9】248nmの波長におけるプロセス・パラメータと光学特性の表を示す図である。

#### 【符号の説明】

8 スパッタ堆積装置

9 スロットル・バルブ

10 反応チャンバ

12 基板

13 サンプル・ホルダ

14 DC電源

16 注入口

17 イオン銃

18 永久磁石

19 スパッタリング・ターゲット

20, 21, 22, 23 導管

60, 74 石英基板

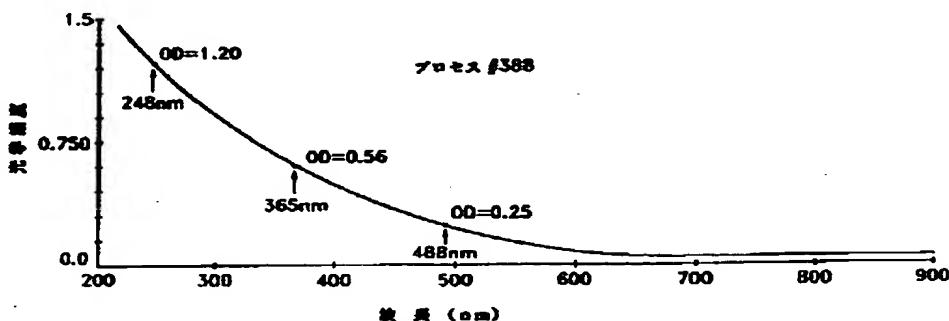
64, 70 アモルファス炭素膜

66, 78 フォトレジスト

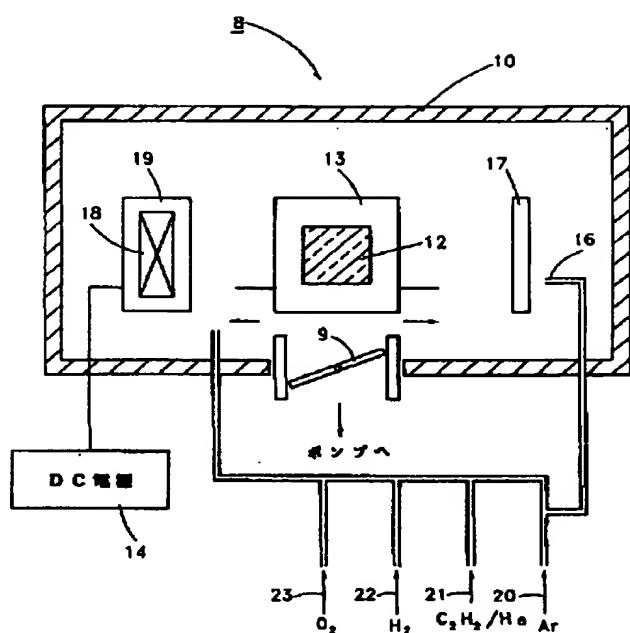
68 位相シフト・マスク

76 金属層

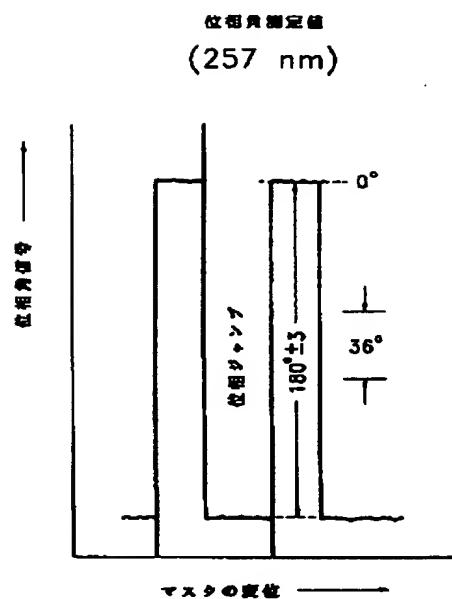
【図2】



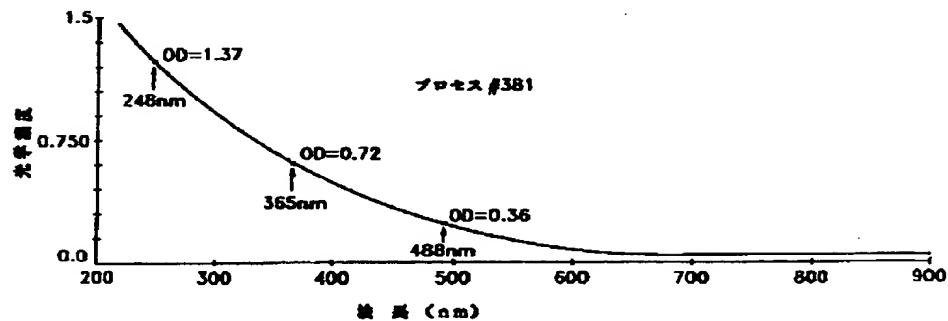
【図1】



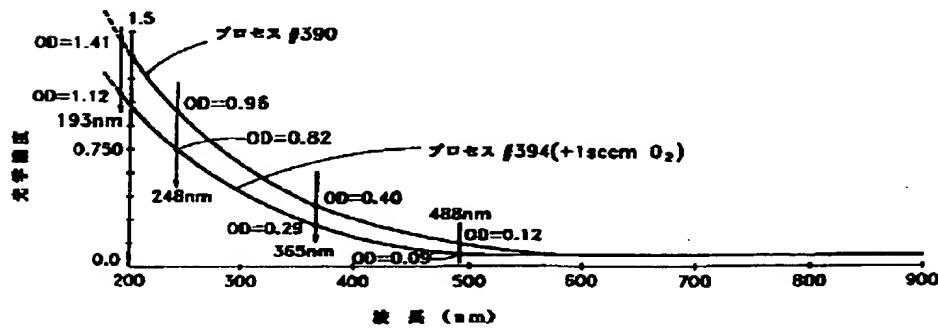
【図3】



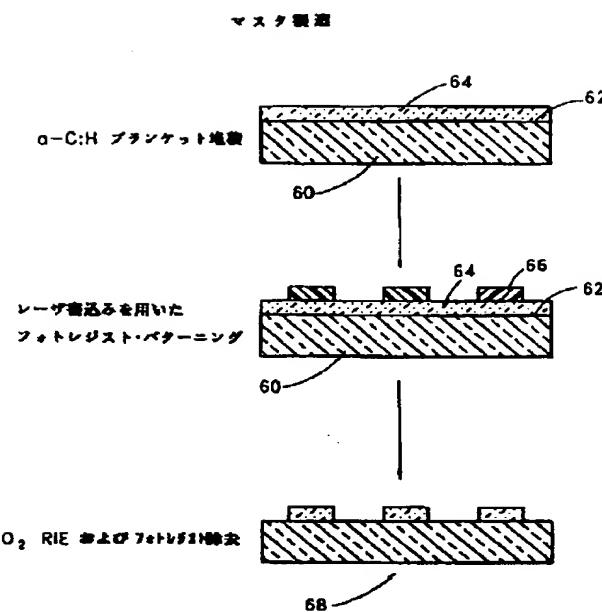
【図4】



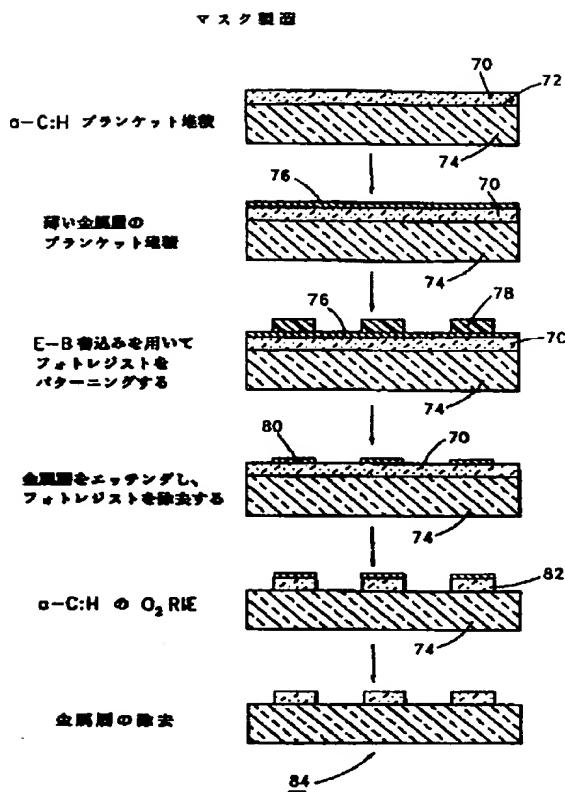
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

表 1

257nm

試験 No.	パワー $W/cm^2$	圧力 mTorr	時間 MIN	$Ar/H_2$ SCCM	$C_2H_2-H_2$ SCCM	T% 490nm	屈 折 率	n	T (%)	OD	厚さ $\mu m$ 200-4
370	1.94	7	30	10\5	10	71	165	1.75	9.9	1.0	1560
372	1.94	7	30	10	20	44	182	1.80	4.1	1.39	1620
376	1.94	7	30	10\1	20	50	179	1.76	4.4	1.36	1668
378	1.94	7	26?	7	21	50	194	1.78	4.6	1.34	1763
381	1.94	7	26?	5	15	44	181	1.78	4.3	1.37	1650
382	1.94	7	30	5\5	15	74	182	1.72	9.9	1.0	1810
383	1.94	7	30	5\3	15	64	197	1.77	7.1	1.15	1815
384	1.94	7	30	5\1	15	47	190	1.76	4.7	1.33	1768
387	1.94	8	26	7\5	21	82	160	1.70	13.8	0.86	1630
388	1.94	7	26	7\1	21	58	181	1.75	6.4	1.19	1709
389	1.94	7	26	7\2	21	66	180	1.73	7.8	1.1	1640
390	1.94	7	26	7\3	21	75	167	1.71	11	0.96	1668
394	1.94	7	30	3	20	46	210	1.79	3.5	1.48	1890

【図9】

表 2

248nm

項目	パワー W/cm <sup>2</sup>	圧力 mTORR	Ar/H <sub>2</sub> SCCM	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -He SCCM	φ 度	n	T (%)	OD	原点 ガラス 2HO-L
370	1.94	7	10\5	10	180	1.75	8.7	1.06	1653
372	1.94	7	10	20	180	1.80	4.7	1.33	1550
376	1.94	7	10\1	20	180	1.76	4.7	1.33	1632
378	1.94	7	7	21	180	1.78	6.2	1.21	1590
381	1.94	7	5	15	180	1.78	4.9	1.32	1590
382	1.94	7	5\5	15	180	1.72	11.2	0.95	1722
383	1.94	7	5\3	15	180	1.77	9.5	1.02	1610
384	1.94	7	5\1	15	180	1.76	5.9	1.23	1632
387	1.94	8	7\5	21	180	1.70	11.7	0.93	1771
388	1.94	7	7\1	21	180	1.75	7.1	1.15	1653
389	1.94	7	7\2	21	180	1.73	7.2	1.14	1699
390	1.94	7	7\3	21	180	1.71	10	1.0	1746
394	1.94	7	3	20	180	1.79	6.2	1.21	1570

## フロントページの続き

(72)発明者 エドワード・ディー・バビッシュ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 チャッ  
 パカ マッケッソン ヒル ロード 23

(72)発明者 アレッサンドロ・セザール・コリーガリ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ヨーク  
 タウン ハイツハノーヴァー ストリート  
 756

(72)発明者 フュアド・エリアス・ドーニー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 カトナ  
 一 セダー ロード 125

## ②公開特許公報（A） 平2-242252

④Int.Cl.\*

G 03 F 1/14  
H 01 L 21/027種別記号 庁内整理 号  
B 7428-2H

④公開 平成2年(1990)9月26日

7376-5F H 01 L 21/30 301 P

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑤発明の名称 フォトマスクブランクおよびフォトマスク

⑥特願 平1-62789

⑦出願 平1(1989)3月15日

⑧発明者 村木 明良 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

⑨発明者 橋口 庄一 東京都台東区台東1-5-1 凸版印刷株式会社内

⑩出願人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

⑪代理人 弁理士 秋元 雄雄

## 明細書

## 1. 発明の名称

フォトマスクブランクおよびフォトマスク

## 2. 特許請求の範囲

(1) クロム金属自体、または炭素、酸素、フッ素および窒素から成る群から選択された少なくとも一つの元素を含むクロム金属から成るしや光膜と反射防止膜とが順次透明基板上に形成されて成るフォトマスクブランクにおいて、炭素、酸素、フッ素および窒素のうち少なくとも一つの元素の濃度を膜表面から下地に向けて逐段的に低下させて成るフォトマスクブランク。

(2) クロム金属自体、または炭素、酸素、フッ素および窒素から成る群から選択された少なくとも一つの元素を含むクロム金属から成るしや光膜と反射防止膜とが順次透明基板上にパターン形成されて成るフォトマスクにおいて、炭素、酸素、フッ素および窒素のうち少なくとも一つの元素の濃度を膜表面から下地

に向けて逐段的に低下させて成るフォトマスク。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は半導体制造用のフォトマスクブランクおよびこれから製したフォトマスクに関する。

## 【従来の技術とその課題】

本発明の目的は、従来よりも広い波長範囲に亘って低い反射率を有するフォトマスクブランクであって、かつエッチングに際してサイドエッティングが抑制されてパターン断面の垂直化が達成されうるような、改良されたフォトマスクブランク（以下単にブランクと呼ぶ）およびフォトマスクの提供にある。

## 【課題を解決するための手段】

上記の目的は本発明のブランクおよびフォトマスク、すなわち

クロム金属自体、または炭素、酸素、フッ素および窒素から成る群から選択された少なくと

も一つ 光電を含 タロム金属から成るしや光  
電と反射防止膜とが繰次透明基板上に形成さ  
て成るフォトマスクブランク 上びこれから製  
したフォトマスクに いて、銀電、銅電、フ  
ッ電および金電 うち少なくとも一つの元素の濃  
度を透明面から下地に向けて逐級的に低下させ  
て成るフォトマスクブランクおよびフォトマス  
ク

発明により達される。

#### 【作用】

反射防止の条件を電気化学的基盤から解説し  
た次の論文（応用物理学叢書3「薄膜」、電學  
講究社、頁213～220、および「薄膜工学ハン  
ドブック」Ⅱ-233、オーム社発行）によれば  
、不均質膜であるブランクの反射防止膜の反射  
率を低下させるには、下地のしや光電から空氣  
の屈折率まで逐級的に被覆膜の屈折率を変化さ  
せることが必要であるとの結論になる。特に、  
裏面の屈折率を空気の値である1に保送せしめ  
ることがポイントとなることが分かる。

効果にも寄与するはずである。」

との結論に達する。

しかし発明者等の検討によれば、單にこのような  
条件を設定しても所要“ひきし”の形成は  
困難でないことが分かった。

これを解決する為の対策としては、膜中の元  
素分布を逐級的に分布させればよいことが分り  
、これにより本発明の第二の目的であるバタ  
ーン断面の垂直化が達成できることが分かった。

すなわち、本発明におけるパターン断面の垂  
直化は、膜中の元素の逐級的分布と、膜中の電  
位分布を上層から下層に向けて、負に大きくす  
ることの二種の手段の併合使用により初めて達  
成されるものである。

銀電、銅電、金電、フッ電などの感光物成分  
を上層部高濃度にすると、エッティング液中の各  
層の電気化学的ボテンシャルが徐々に卑になる  
。これにより、エッティングにより断面が露出し  
た層が 負に帶電し、したがってエッティング  
断面からの正イオンの露出が抑制される であ

本発明者等はかかる知見に基いて装置設計  
を重ねた結果、

(1) 反射防止膜面を出すために、屈折率を同  
じ方向に逐級的に変化し、不均質膜とするこ  
と

(2) 反射率をより低くするため、屈折率  
屈折率を空気の屈折率である1.0に近づけるた  
めの具体的手段として、銀電、銅電、フッ電  
および金電のうちの少なくとも一つ、特に銀電と  
銅電の濃度を裏面において可能な限り高めること

により、本発明の第一目的である低反射率が達  
成できることを見い出した。

一方、等方性エッティングによるバターン断面  
に発生する反射防止膜の“ひきし”的程度は、  
膜中の相対的電位により決定されると考えられ  
、このモデルからバターン断面の垂直化を達成  
するためには、

「膜中の電位分布を上層から下層に向けて、負  
に大きくする。これはサイドエッティングの抑制

る。このことはサイドエッティングの抑制を意味  
する。該機構を発現させるための構造が、上  
記したような本発明が掲載する元素分布であり  
、電気化学的ボテンシャルを下層部で、かつ  
屈折率を逐級的に変化させる。このようにして  
本発明のフォトマスクによれば、より広い波長  
に亘って、低い反射率が実現できると同時に、  
サイドエッティングを抑制しバターン断面の垂直化  
(オーバーエッテレートの抑制)が達成でき  
る。当然ながら低反射率の達成は、ハレーション  
防止による高解像度を意味するものである。

#### 【実施例】

次に実施例により本発明をさらに具体的に説  
明するが、本発明は該実施例のみに限定される  
ものではない。

#### 実施例

上記の元素分布を逐級的に変化させる具体的  
な方法の一つを例示して説明する。

ブランクの成膜には、直流マグネットロンスパ  
ッタリング法を採用した。この場合、日電アネ

ルベ園インラインスペックティング装置 (LC-803型) を用い、通常使用されるターゲットタイス  $20^{\circ} \times 8^{\circ}$  の高周波ターゲット二に代えて  $20^{\circ} \times 2^{\circ}$  と細かいターゲットを使用し、それらを並設して配置した装置を用いた。マグネットロンスペックティング法では、ターゲットの下に電石を挿入するため、ターゲット形状に沿ってアーチ状に高い密度のプラズマが形成されるが、常性によってこの上にガラス透明基板を通過させて膜を形成した。

第1図および第2図に見られるように、本実施例ではターゲットの多分割化により一つ一つのターゲットの放電電流を制御できるようにした。かくすることにより次のことが実現された。

すなわち、反応性スペックティングを行う場合、例えばアルゴン中に窒素、酸素を混合したガス中で直流マグネットロンスペックティングを行う場合、その電気爐により膜中の窒素/酸素濃度比が変化する。これは放電色の変化にも現われ

それらの色は、青からピンクに連続的に変化していた。

基板をのせたトレーの走行速度は150mm/分であった。

成膜された膜の膜厚は1100Åであり、元素分布は、オージェ電子分光分析によれば第3図のようであった。

また、本実施例により得られたプランクの被覆膜中の元素濃度の分布と屈折率との関係は第4図のようであった。通常と酸素濃度の連続的低減により、表面屈折率が1.0に近く、下方に向かってクロムの屈折率に収斂していくことが分かる。

さらに、本実施例により得られたプランクはエッティング断面が垂直で、しかも表面反射率は42800において5%程度のものが得られた。

#### 【発明の結果】

本発明により、広い波長範囲に亘って従来よりも低い表面反射率を有し、かつエッティング断面が垂直な改良フォトマスクプランクおよび改

るで、プラズマ発光をスペクトル分析してメーターすることによって制御が可能になる。

例えば、一定ガス組成の場合、電気爐を上げると、クロムの場合青色になる。小さな電気爐ではピンク色になる。その中間は連続的に変化するが、中心は白色になる。青色の場合、膜中の窒素濃度が多くなり、酸素は著しく低下する。ピンクの場合、階級酸素になり、酸素は膜かしか膜中に入らない。白色ではその中間である。本発明の実施例は該方法を用いて実現したものである。

第2図において、1のターゲットから8に向かって電流を小さくしていった。通常のスペックティング法との差異は該点と、しかも一回過すことによりプランクができ、生産性が向上する。

具体的には、1のターゲットに1.5A、2に11.3に0.3A、4に0.3A、5に0.7A、8に0.8Aの電流を算して放電させた。放電色はターゲット1,2が青色、3,4が白色、5,8がピンクであった。

良フォトマスクが提供される。

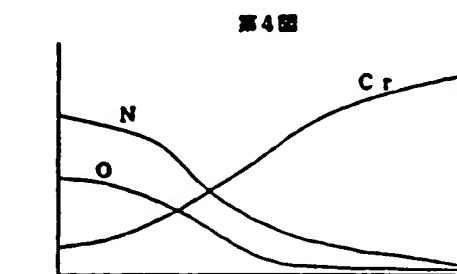
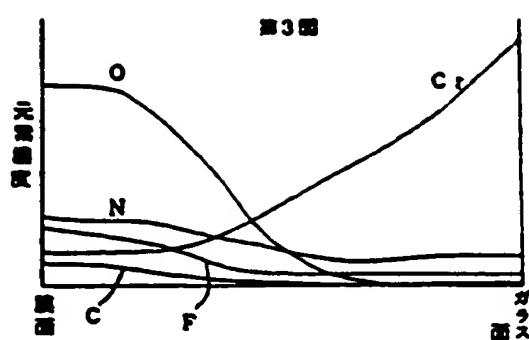
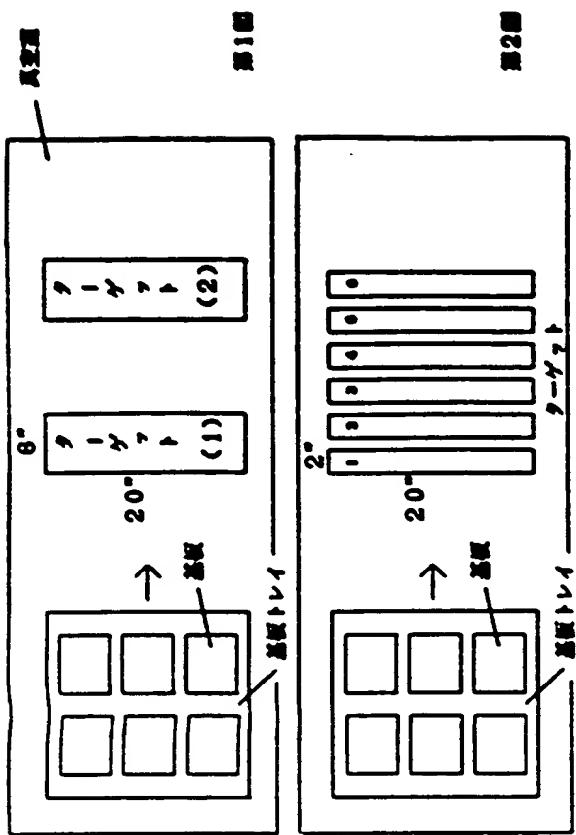
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は通常の直流マグネットロンスペックティング法の装置の配図を示す説明図、第2図は本発明の実施例において使用した直流マグネットロンスペックティング法の装置の配図を示す説明図、第3図は本発明の実施例において得られたプランクの膜中の元素分布を示す説明図、第4図は、本発明の実施例により得られたフォトマスクプランクおよびフォトマスクを構成する金属被覆膜中の元素分布と屈折率分布との関係を示す説明図である。

特許出願人 凸版印刷株式会社

代理人 秋元謙

国 秋元不二三



屈折率  
1. Oに近い  $\longrightarrow$  Cに近い  
電気化学的ポテンシャル  
貴  $\longrightarrow$  単

## 公開特許公報(A) 昭61-272746

④Int.Cl.  
G 03 F 1/00  
H 01 L 21/30

識別記号  
GCA

序内整理 号  
V-7204-2H  
Z-7376-5F

③公開 昭和61年(1986)12月3日

審査請求 未請求 発明の概 1 (全7頁)

②発明の名称 フォトマスクブランクおよびフォトマスク

③特開 昭60-113124  
④出願 昭60(1985)5月28日

⑤発明者 新開 紀彦	神奈川県中郡二宮町富士見ヶ丘1-26-19
⑤発明者 原 純	横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑤発明者 金沢 純悦	横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑤発明者 斎野 高志	横浜市鶴見区下末吉6-11-3
⑥出願人 旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑦代理人 弁理士 元橋 賢治	外1名

## 明　　細　　書

## 1. 発明の名称

フォトマスクブランクおよびフォトマスク

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 透明基板上に電窓を含むクロム遮光からなる下地膜を形成し、その上に電窓および窓、または電窓および窓を含むクロム遮光膜を設け、さらにその上に電窓を含む酸化クロムからなる反射防止膜を形成したことを特徴とするフォトマスクブランク。
- (2) 上記下地膜およびクロム遮光膜のそれぞれの膜中の電窓含有量が原子比で25%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトマスクブランク。
- (3) 上記クロム遮光膜の膜中に電窓が原子比で5~30%含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトマスクブランク。
- (4) 上記反射防止膜の膜中に電窓が原子比で5~30%含まれていることを特徴とする特許

~10%含む酸化クロムからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトマスクブランク。

- (5) 上記下地膜の膜厚が50~300nmであることとする特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトマスクブランク。
- (6) 透明基板上に電窓を含むクロム遮光からなる下地膜を形成し、その上に電窓および窓、または電窓および窓を含むクロム遮光膜を設け、さらにその上に電窓を含む酸化クロムからなる反射防止膜を形成したフォトマスクブランクの上記下地膜、クロム遮光膜及び反射防止膜とをバーニングしたことを特徴とするフォトマスク。
- (7) 上記下地膜およびクロム遮光膜のそれぞれの膜中の電窓含有量が原子比で25%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のフォトマスク。
- (8) 上記クロム遮光膜の膜中に電窓が原子比で5~30%含まれていることを特徴とする特許

- 請求項 1. 電離子束露光装置のフットマスク。
- (1) 上記技術特許を標の図中に電離子束露光装置で約1~40%、酸化クロムからなることを特徴とする新規技術の電離子束露光装置のフットマスク。
- (2) 上記下地膜の厚さが30~300μであることを特徴とする新規技术の電離子束露光装置のフットマスク。

## 3. 発明の詳細を説明

## 〔発明上の利用分野〕

本発明は、半導体製造などに用いられるフットマスクブランクおよびフットマスクに関するものである。

## 〔発明の概要〕

ICやLSIなどの半導体製造では、遮蔽露光を精度良くシリコンウェハー上に形成するために、紫外線あるいは電子線リソングラフィー等により高精度度のハードマスクプレートとしてクロム膜を形成したフットマスクを用いて露光の作業を行っている。一般にかかるフットマス

クある。クロム露光膜中に電離成分を導入すると、化学的耐久性は向上する。しかし、熱膨張率、などに代表される物理的特性に対してはある一定以上の含有量が必要である。また、クロム露光膜中に電離成分を導入すると、エッティング速度は減少するが、化学的耐久性を低下させ、しかもガラス基板との付着性も悪くなるという欠点がある。さらに反射防止膜としての酸化クロム膜については、一般に露光膜のクロム膜よりエッティング速度が遅く、例えば、第4回に示す回路パターンの露光形状において、ひさし状の突起（オーバーハング）50が生じ、露光パターンの精度を悪くするという欠点がある。すなわち、オーバーハングが200~300μの厚みでパターンエッジに突き出ていると、非常に欠け易く、マスク製造時あるいは使用時に各種後工程においてパターン周囲に不適切な凹凸や虫くい状のエッジを生じ、パターンの精度を損なう。またマスクパターン周囲にオーバーハングを生じることは構造的にはパターンエッジの

トとしては、遮蔽露光膜上に酸化クロム露光膜を形成した露光タイプのもの、あるいは、半導体タイプのフットマスクは露光露光率が高いので、露光率を下げると、酸化クロムの膜を掩蔽して露光停止を行った二層露光タイプのものが用いられている。

このようセフットマスクブランクが半導体電子装置用のフットマスクに使用されるに際しては、フットマスクブランクのクロム露光膜の上に充てるいは電子線で露光するレジスト膜を被せした後、所定のパターンを露光露光で露光し、レジストの現像処理が行なわれ、露出したクロム露光膜をエッティングして露型のパターンを得る。したがって、マスク材としてのクロム露光膜は、露型パターン形成可能な被せたエッティング特性が要求される。

また、マスク材としてクロム露光膜は、光学的特性、エッティング特性の他、耐久性、特に強度などの機械的に対する化学的耐久性や、クロム露光膜とガラス基板との付着性などが重要で

光学密度に勾配がつき、版写時の寸法倍率が露光条件の影響を受け易くなるという欠点にもなる。このような欠点を解消するため酸化クロム膜中に電離を導入する方法（特開昭57-106161号公報参照）が提案されているが、その膜の成分比は、オーバーハング量の度でまだ十分でなく、更に改良が望まれている。

## 〔発明の解決しようとする問題〕

本発明の目的は、従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものである。すなわち、ガラス基板とクロム膜との付着性の向上、及び強度などの機械的に対する化学的耐久性の改良をはかり、また微小なゴミがレジスト塗布面に付着した場合でも、それに起因するクロム膜残りをきわめて少なくし、さらに、エッティングによるオーバーハングの発生を極力おさえ、しかも低反射性を持たせることを目的とするものである。本発明では、以上のようない改良を加えた耐久性のある、そしてエッティング特性の良い新規なフットマスクブランクおよびフットマ

スクを提供する。

#### 【問題点を解決するための手段】

本発明は、前述の改良点を実現すべくなされたものであり、第1の発明の要旨は透明基板上に窒素を含むクロム薄膜からなる下地膜を形成し、その上に窒素および炭素、または窒素および硼素を含むクロム遮光膜を設け、さらにその上に窒素を含む酸化クロムからなる反射防止膜を形成したことを特徴とするフォトマスクブランクに関するものであり、又、第2の発明の要旨は透明基板上に窒素を含むクロム薄膜からなる下地膜を形成し、その上に窒素および炭素、または窒素および硼素を含むクロム遮光膜を設け、さらにその上に窒素を含む酸化クロムからなる反射防止膜を形成したフォトマスクブランクの上記下地膜、クロム遮光膜及び反射防止膜とをバーニングしたことを特徴とするフォトマスクに関するものである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。第1図は本発明のフォトマスクブランクの断面構造

ガラス基板との付着力が低下しきりまた、炭素含有クロム膜は洗浄液として用いられる強酸に対する耐久性が劣る。一方、本発明においては第1図に示す如く、ガラス基板との付着力が強く、しかも化学的耐久性に優れた窒素含有クロム膜を透明基板1と窒素および炭素、または窒素および硼素を含むクロム遮光膜の間に設ける。本発明において、さらに好ましい層構成は下地膜および遮光膜の窒素含有量を原子比で25%以上とすることにより、前述した点が特に効果的に達成できるものである。すなわち、本発明に於ては、下地膜としてクロムと窒素からなる膜組成で本発明の目的とするところは十分達成でき、この時の窒素含有量は原子比で25%以上、好ましくは25~50%、特に30~50%とすることが化学的耐久性を十分満足させるためには望ましい。クロム及び窒素の2元素からなるクロム膜では、窒素は50%含有されていれば十分であり、その含有量を越える窒素はクロム原子との結合に困ります。にその重要性は見当ら

を示す概略図であり、第2図は本発明のフォトマスクの断面構造を示す概略図である。また、第3図は従来のフォトマスクの断面構造を示す概略図である。図中、番号1はガラス等の透明基板、2は窒素を含むクロム薄膜からなる下地膜、3は窒素および炭素、又は窒素および硼素を含むクロム遮光膜、4は窒素を含む酸化クロム膜からなる反射防止膜、5はフォトマスクブランク、6はフォトマスク、7はバーニングされたフォトマスクの膜の除去部分を示す。

従来使用されているフォトマスクブランクの基本的構成は、例えば第3図に示す如く、透明基板としてのガラス基板1の上に第一層として形成されたクロム遮光膜3、さらにその上に形成された反射防止としての酸化クロム膜から成っている。ここでガラス基板面に接しているクロム遮光膜3には、過剰エッチング時に起るバーニング幅のぼそり（サイド・エッチ量）を極力おさえるために炭素成分が導入されている。しかしその反面、炭素を含有させたために

ガラス基板との付着力が低下しきりまた、炭素含有クロム膜は洗浄液として用いられる強酸に対する耐久性が劣る。一方、本発明においては第1図に示す如く、ガラス基板との付着力が強く、しかも化学的耐久性に優れた窒素含有クロム膜を透明基板1と窒素および炭素、または窒素および硼素を含むクロム遮光膜の間に設ける。本発明において、さらに好ましい層構成は下地膜および遮光膜の窒素含有量を原子比で25%以上とすることにより、前述した点が特に効果的に達成できるものである。すなわち、本発明に於ては、下地膜としてクロムと窒素からなる膜組成で本発明の目的とするところは十分達成でき、この時の窒素含有量は原子比で25%以上、好ましくは25~50%、特に30~50%とすることが化学的耐久性を十分満足させるためには望ましい。特にクロム遮光膜3が窒素、炭素およびクロムの三元素からなる膜に対しては、窒素だけでなく、炭素の含有量もエッチャング性能の面から重要である。炭素の及ぼす効果は、得られる膜の構造上有意な変化を伴なう場合を除いては、その含有量が増加するほどエッチャング速度は低下する。ただし、この場合のエッチャントは、通常ウエットエッチャングに用いられる硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸、および純水とを所定の濃度になるよう配合せしめた水溶液である。特に本発明では、フォトマスクとして所望されるマスク材のエッチャング特性（エッチャング速度、サイド・エッチ

ンゲ量など)を満足させるための窒素の含有量には適正範囲があることを見出した。即ち、クロム遮光膜中に含まれる窒素の量は、原子比で変わると、3~30%である。したがって、Cr, II, よびCの三元素からなるクロム遮光膜3に對し、本発明の目的を十分達成せしめる組成比はCr:N:Crの形で表現すると、Xは0.30< X<1.00の範囲で、Yは0.07< Y<0.87である。ただし、X, Yの範囲において、それぞれの最小値は0.38、および0.07に対しては前者が化学的耐久性、後者がエッティング速度の適正値からそれぞれ固定されうるものであるが、最大値すなわち、X=1.00、かつY=0.87に対しては、成膜条件次第で窒素や炭素を過剰に含有させることは可能であるが、マスク材としての性能上、特に重要な点は見出せなかつたので、前記の如くX<1.00、Y<0.87としたものであり、例えばX=1.05、またはY=0.70などのように若干の過剰量が含まれるものに対し、厳しく制限されるものではない。以上はクロム遮光膜につい

し、反射率を低くおさえるためには25~35%とすることが望ましい。なお、反射防止膜中のクロムの量は原子比で40~55%の範囲が、また、酸素の量は原子比で25~40%の範囲が適当である。窒素の量が25%より少ないと、エッティング速度が速くならず、オーバーハングが生じて好ましくなく、また40%より多いと反射防止性能が低下し、好ましくない。すなわち、低反射性を得るためにクロム窒素酸化膜中の窒素の含有量が重要な役割を果し、窒素を25%よりも少なくすると低反射性が失われるので、窒素の含有量を40%よりも増やすのは得策でない。

本発明における各層の厚みは、下地膜においては、サイド・エッティング量を極力おさえるため、50~300Å程度の範囲が好ましい。またクロム遮光層の厚みとしては、遮光性、エッティング特性、耐酸性などの点から500~1500Å程度の範囲が好ましい。さらに反射防止層の厚みは通常200~500Åの範囲にあるのが適当である。又、透明基板としては、光の透明度が高

て酸素と電流をひクロム膜について述べたが、酸素にかえて窒素を導入しても同様の効果を得ることができる。すなわち、窒素のクロム遮光膜中の含有量を増加させると、エッティング速度は減少し、化学的耐久性、に強度に対する耐久性が低下することなど窒素の量と類似している。したがって、窒素の他に窒素を加えることにより、エッティング特性及び化学的耐久性を満足する適正な組成域のあることを見出した。故Cr, II, IIIを含むクロム遮光膜3に於て窒素含有量は原子比で25~50%、特に30~50%とすることが好ましく、酸素含有量は原子比で1~25%であることが望ましい。

なお、上述した下地膜及び遮光膜には10%以下のその他の成分、例えば隕素などが含まれていても良い。

さらに、本発明における反射防止層4はクロムの窒素酸化物膜が使用される。この膜中に含まれる窒素の量は原子比で25%以上、好ましくは25~40%、特にオーバーハングを極力少なく

く、表面が平滑で且つ平坦なアルミニシリケート系、ポロシリケート系のガラス、石英ガラス、ソーダ・ライムシリケートガラス、又はサファイヤなどからなる基板が使用される。かかる基板の厚みは、通常1~5mm程度である。

本発明における、窒素、炭素、隕素あるいは窒素を含んだクロム膜を形成する方法としては、金属クロムとクロム窒化物、クロム酸化物、クロム酸化物あるいはクロム酸化物の粉末を配合して焼結したターゲットを用いてスパッタリング法によって成膜する方法、あるいは窒素ガス、メタンガス、隕素ガスあるいはジボランガスをアルゴンガスに混合したガスと金属クロムターゲットを用いた反応性スパッタリング法により成膜する方法を代表的な例として挙げることができる。なお、クロム膜中への各元素の導入量はターゲットの組成比、あるいはガス配合比、およびスパッタガス導入量を変えることによって調整することができる。

## 【実施例】

十分に表面を研磨した低弾性アルミニシリケートガラス基板(5inch×5inch、板厚、2.3mm)に表1に示すようなスペッタガスを導入し、金属クロムターゲットを用いて、サンプルを作成した。なお、サンプル2では金属クロムターゲットのかわりに金属クロムと酸化クロムの粉末をCr:Bが原子比で 8:1となるように混合し、焼結して作ったターゲットを用いた。表1には各サンプルの膜組成、耐酸性、付着力およびオーバーハングの測定量を示す。又、スペッタは表1に示す反応ガス組成比にArガスを適量混合したガスを用いた。

耐酸性は、120℃過塩酸に120分浸没し、膜が溶解したかどうかで判定した。付着力については新東科学機器引張試験器(HEDON-1B)を用い砂利ゴムを取りつけてこすり、こすった跡の膜はがれ状況から比較を行った。オーバーハングについては、各サンプルを周知のフォトリソグラフィー法により、バーニングし、鏡面

2mmの直線パターンを形成した。用いたフォトレジストは東京応化工業製 OFPR-800でレジスト膜厚は0.5μmとした。エッチング液は、硝酸第二セリウムアンモニウム185gに70%の過塩酸43ccを加え、さらに純水を加えて1000ccにしたもの用いた。液温は23℃とし、エッチング時間は各サンプルのジャストエッチング時間の30%増しとした。このようにして作成したマスクを切断し、2mm幅のクロム膜断面を高解像度の走査型電子顕微鏡(FESEM)を用いて観察し、オーバーハング量を測定した。

表1の結果からわかるように、まず下地膜については、サンプル1とサンプル5の比較から、従来品の窒素を含むものより、付着力、耐酸性とともに下地膜のある方が優れている。サンプル4との比較では、露光膜に若干窒素が含有されるため、付着力に増加の傾向が見られるが、耐酸性は依然として十分でない。露光膜については、更に窒素を30%程度含ませると耐酸性は向上し、サンプル1とサンプル2の比較か

ら、窒素と酸素を含ませた場合でも窒素と酸素を含ませた場合と同様の結果の得られることがわかる。反射防止膜については、サンプル1、サンプル3、サンプル4およびサンプル5との比較から、膜中の窒素の多いほどオーバーハング量は少なく、原子比で30%程度であればほとんどオーバーハングのない状態となっている。

以上のように、本発明より、従来品に対し、下地膜を設けることによって機械的耐久性および化学的耐久性の向上がはかれ、また露光膜および上層膜の膜成分を設定することにとってバーニング特性が良く、かつ化学的耐久性に優れたフォトマスクプランクおよびフォトマスクを提供することができる。

表 1

		反応ガス組成比		不活性ガス	膜組成(%)					耐酸性 <sup>1)</sup>	付着力 <sup>2)</sup>	オーバーハング (μm)
		N <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	CH <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> )		Cr	H	O	C	B			
サンプル 1 (本発明)	下地膜	1.0	—	Ar	68	34	—	—	—	○	○ (第5回参照)	< 0.02 (第5回参照)
	遮光膜	1.0	0.2		54	39	—	18	—	○		
	反射防止膜	0.35	—		48	31	28	—	—	○		
サンプル 2 (本発明)	下地膜	1.0	—	Ar	68	34	—	—	—	○	○ (第5回参照)	< 0.02 (第5回参照)
	遮光膜 <sup>3)</sup>	1.0	—		61	29	—	—	15	○		
	反射防止膜	0.35	—		49	31	28	—	—	○		
サンプル 3	下地膜	1.0	—	Ar	68	34	—	—	—	○	○ 0.10	0.10 (第6回参照)
	遮光膜	1.0	0.2		54	39	—	18	—	○		
	反射防止膜	0.32	—		48	10	44	—	—	○		
サンプル 4 (既存タイプ I)	遮光膜	1.0	0.25	Ar	68	18	—	15	—	×	△ (第6回参照)	0.13 (第6回参照)
	反射防止膜	0.78	—		51	3	48	—	—	○		
サンプル 5 (既存タイプ II)	遮光膜	—	1.0	Ar	78	—	—	21	—	×	× 0.15 (第6回参照)	0.15 (第6回参照)
	反射防止膜	0.78	—		51	3	48	—	—	○		

1) 120 °Cの遮光膜に120分浸漬。膜が溶解した場合: ×, 溶解しない場合: ○

2) 消しゴム (5mmφ) に荷重500gをかけ、50mm/minの速さで10回くり返しにする。膜はがれの場合: ×, 膜のピンホール発生: △, 膜はがれなし: ○

3) ターゲットは Cr:B=8:1のものを使用

## 【発明の効果】

以上の様に本発明によれば、遮光膜として窒素及び炭素、又は窒素及び硼素を含むクロム遮光膜を用い、又透明基板とクロム遮光膜との間に窒素を含むクロム障壁からなる下地膜を介在させることにより優れた光学的特性と機械的特性と化学的耐久性とを有するフォトマスクブランク及びフォトマスクを得ることができた。特に、各膜の膜構成において窒素の含有量を各層を通じて20~50%とすることにより、特に優れた化学的耐久性を有するフォトマスクブランク及びフォトマスクを得ることができた。又、上記構成とすることによりガラス基板に対するクロム遮光膜の付着力を増加させることができた。又、本発明のフォトマスクブランクはバターニングのためのエッティング時におけるクロム残りを少なくすることができるとともに、更にエッティングの最終段階は、エッティング速度の速い窒素を含むクロム障壁からなる下地膜であるため、エッティングの終点の判別が容易にでき

るという効果も同時に生ずるものである。

又、本発明によれば、酸化クロムからなる反射防止膜に窒素成分を含ませることで、特に原子比で、25~40%の窒素を含ませることによって、オーバーハング量を著しく小さくすることが可能である。したがってこのような膜組成を用いれば高精度のパターンを形成することが可能であり、超LSI用のフォトマスクなどの高品位なフォトマスクの提供を可能にする。

又、本発明によれば、クロム遮光膜中に窒素成分を含ませることで、特に原子比で25~50%の窒素を含ませることで耐酸性を著しく向上させ、ほとんど溶解しないようになることができる。このような耐酸性の高いクロム膜をフォトマスクブランクあるいはフォトマスクのクロム遮光膜として用いると、空気中の塵埃や、ハンドリング中に発生する汚れなどがついても、強酸による洗浄が可能で、くり返し洗浄しても膜がほとんど侵されないため、有利である。特にシリコン・ウェハーの露光工程においてはフ

トマスクの行れる精度が高く、高価な高精細度の高いマスクパターンを維持する上で有用といえる。

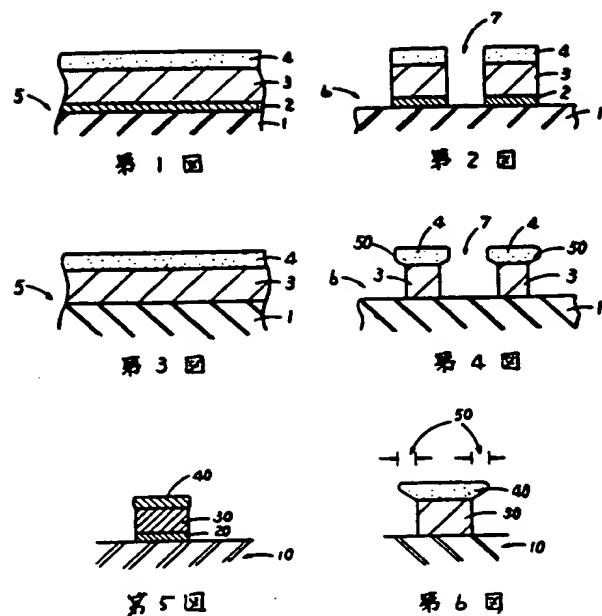
上記した様に、本発明によれば、フォトマスクプランクとして、又フォトマスクとして要求される種々の性能を併せて持つ優れたフォトマスク及びフォトマスクプランクを提供することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のフォトマスクプランクの断面概略図を、第2図は本発明のフォトマスクの断面概略図を、第3図は従来品のフォトマスクの断面概略図を、第4図は従来品のフォトマスクの断面概略図を、第5図は本発明の場合のオーバーハングの有無の状態を、そして第6図は従来のオーバーハングの状態を示す概略図である。

1,10: 透明基板、2,20: 下地膜、3,30: 露光膜、4,40: 反射防止膜、5: フォトマスクプランク、6: フォトマスク 50: オーバーハング

代理人 元橋賛治 外1名



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-297570

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> G 0 3 F 1/08 C 2 3 C 14/06 H 0 1 L 21/027	識別記号 G	序内整理番号 7369-2H 7308-4K 7352-4M	F I H 0 1 L 21/ 30	技術表示箇所 3 0 1 P
---	-----------	---	-----------------------	-------------------

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-99567  
(22)出願日 平成4年(1992)4月20日

(71)出願人 000003193  
凸版印刷株式会社  
東京都台東区台東1丁目5番1号  
(72)発明者 田中 啓司  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内  
(72)発明者 福原 信彦  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内  
(72)発明者 西山 泰史  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトマスクブランクの製造方法

(57)【要約】

【目的】緻密な結晶粒でしかも低応力を有し、クロムを主成分とする遮光膜を提供することにより、フォトマスクのパターンの寸法精度、位置精度および欠陥等の点で高品質なフォトマスクを得るためのフォトマスクブランクの製造方法を提供する。

【構成】透明基板上にスパッタリング法もしくは真空蒸着法により遮光膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が窒素を3~15重量パーセント含有したクロムからなり、これによる遮光膜の膜厚が400乃至1000Åであることを特徴とする。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上にスパッタリング法もしくは真空蒸着法により遮光膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が窒素を3乃至15重量パーセント含有したクロムからなり、これによる遮光膜の膜厚が400乃至1000Åであることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項2】前記遮光膜の上下の、いずれかもしくは両方に、クロム酸化物またはクロム窒素酸化物等からなる反射防止膜を設けることを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、IC、LSIもしくはVLSI等々に代表される半導体集積回路や、あるいはCCD用やLCD用等のカラー・フィルタなどの製造に使用されるフォトマスクのために供されるブランク、詳細には遮光膜パターンを有したフォトマスクの製造に供されるフォトマスクブランクの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】IC、LSIもしくはVLSI等に代表される半導体集積回路の製造など広範囲な用途に用いられているいわゆるフォトマスクは、最も一般的なものとしては、透明基板上に遮光膜（一般にはクロムを材質とする）や、あるいは反射防止膜付き遮光膜を形成したフォトマスクブランクに、所定のパターンを光や電子線等を用いたリソグラフィ法により作製したものである。フォトマスクブランクのクロム遮光膜および反射防止膜の形成方法としては、精密に研磨・洗浄されかつ断裁されてある合成石英ガラス基板上に、純粋な金属クロムからなるターゲットを用いてスパッタリング法により膜を形成する方法が、通常の代表的な一例として挙げることができる。

【0003】フォトマスクブランクおよびフォトマスクは、表面に付着した有機物系の汚れやホコリを除去するために酸洗浄やブラシによるスクラブ洗浄が施されるのが通常であるが、クロム遮光膜が金属クロム薄膜からなる場合は、前記洗浄に対して化学的あるいは物理的に十分な耐性を有していない。そのために、通常は成膜時に酸素や窒素等の異種元素を導入し、反応性スパッタリング法を行い、クロム酸化物やクロム窒化物等の化合物組成膜にしたりすることによって耐性の向上を計っている。特開昭61-170743号公報によって提案されているように、クロム窒化物からなるシースルーブルームを、スパッタリング・ターゲットとして窒化クロム製ターゲットを用いて形成する製造方法もそれらの一例である。

【0004】半導体の高集積化に伴い、フォトマスクの

10

20

30

40

50

パターンの寸法精度や位置精度等の品質の向上が要求されるが、フォトマスクブランクのクロム遮光膜および反射防止膜として見た場合には、フォトマスク上のパターンをシリコンウェハー等に光リソグラフィ法により転写する際に用いられる光源の性質（波長、エネルギー等）を考慮してクロム遮光膜および反射防止膜の特性を設計する必要があり、また当然のことながら洗浄等における欠陥発生の無いような膜が要求される。

【0005】しかし、上記の如く、スパッタリングもしくは蒸着中にクロムを酸素や窒素等と反応させ化合物組成膜を形成する方法では、基板上に形成された膜の結晶粒の大きさ、表面の平滑性、内部応力および光学的特性等を制御することが困難であり、クロム遮光膜としての品質上のバラツキが少くない。そして、スパッタリング・ターゲットに窒化クロム製ターゲットを用いる方法でも、光学的特性等、特に内部応力を制御するためには窒化クロムターゲットの組成の最適化が必要であるが、特開昭61-170743号公報に示されたシースルーマスク用ブランクの製造方法においては内部応力の制御については全く述べられていない。以上の如く、半導体の高集積化に伴うフォトマスクへの要求仕様を満たすべき特性を具備した遮光膜を安定して生産するためには、膜を形成する時の条件の不安定性を取り除く必要がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、緻密な結晶粒でしかも低い内部応力を有し、クロムを主成分とする遮光膜を提供することにより、フォトマスクのパターンの寸法精度、位置精度および欠陥等の点でも高品質なフォトマスクを得るためにフォトマスクブランクの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するためには本発明が提供する手段は、すなわち、透明基板上にスパッタリング法もしくは真空蒸着法により遮光膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が窒素を3乃至15重量パーセント含有したクロムからなり、これによる遮光膜の膜厚が400乃至1000Åであることを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法である。

【0008】前記遮光膜の上下の、いずれかもしくは両方に、クロム酸化物またはクロム窒素酸化物等からなる反射防止膜を設けることを特徴とする前記のフォトマスクブランクの製造方法である。

【0009】以下に、本発明をスパッタリング法について詳細に説明する。ターゲット材料である窒化クロム中の窒素含有量は、それら材料の製造上の問題もあるが、主には、形成された薄膜に要求される種々の特性に基づいて決定される。

3

【0010】例えば、フォトマスクに要求される光学的特性の一つとして遮光膜の光学濃度がある。これは、透明基板上に成膜される薄膜（ここでは窒化クロム薄膜）中に含まれる窒素含有量や薄膜の厚さに大きく依存する。窒化クロムからなるターゲット中の窒素含有量が増加するに伴って、形成された薄膜の光学濃度はしだいに減少する。また、窒化クロム薄膜の厚さがしだいに薄くなるに伴い、形成された薄膜の光学濃度はやはりしだいに減少する。フォトマスクの製造段階で確保するパターンの形状および欠陥等の品質上の問題からは、遮光膜はなるだけ薄い方が一般に望ましく、そこで、光学濃度がある値以上の品質を確保する一方で、膜厚は出来るだけ薄いものが得られるように製造される。また、フォトマスクブランクの製造段階で、窒化クロムからなるターゲット中の窒素含有量があまりに多すぎると、スパッタリング法により成膜を施す際の成膜速度が遅くなり、これは前記窒素含有量が増加するに伴い、成膜に要する時間がしだいに長くかかってしまう傾向がある。

【0011】基板上に形成された窒化クロム遮光膜の結晶粒の大きさや表面の平滑性は、スパッタリング法を施す際の真空室内のガス圧力により大きく影響される。アルゴン等の不活性ガスを真空室内に導入し、安定な放電が得られるガス圧力下において、低圧側（0.2Pa程度）では緻密で表面が平滑なものが、また高圧側（1Pa程度）ではSEM（走査型電子顕微鏡）で容易に結晶粒が確認出来るようないわゆる粗いものが形成される。結晶粒が緻密な窒化クロム遮光膜は、結晶粒が比較的大きなものに比べて、バーニング（一般には、紫外線や電子線等を使用したリソグラフィ法による）によって得られる薄膜パターンのエッジ形状が良好である。

【0012】このような条件下で、内部応力が低くかつ表面強度や耐薬品性等の特性を満足する遮光膜を得るために、窒化クロム製ターゲットの窒素含有量が3重量パーセント以上との組成であることが好ましい。

【0013】そこで、生産性をも考慮にいれて、良好な光学的特性や低い内部応力等を得るために鋭意検討した結果、前記スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料とする窒化クロムの組成は、好ましくは窒素含有量は3乃至15重量パーセント、特には6乃至12重量パーセントのものが適当であり、成膜された遮光膜の膜厚は400乃至1000Åであり、光学濃度は（例えばフォトマスクとして）使用される際の光（あるいは広義の電磁波）の波長域で2.0以上であることが好ましい。

【0014】尚、成膜方法や装置によっては、基板上に形成される薄膜の、結晶粒の大きさ、表面の平滑性、内部応力、および光学的特性等が変化することから、スパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料である窒化クロムに対し、その組成に応じた最適な条件を設定して成膜を行う。

【0015】また、前記窒化クロム遮光膜の上側もしく

4

は下側の、いずれかもしくは両方に、クロム酸化物またはクロム窒素酸化物等からなる反射防止膜を設ける場合、これらの反射防止膜が有する内部応力を、前記窒化クロム遮光膜が有する内部応力によって緩和させられるような前記クロム遮光膜を形成するのが好ましい。

【0016】尚、本発明はCCDやLCD用等のカラー・フィルタに設けられる遮光パターン（いわゆるブラックマトリクス、ブラックパターン等）に使用される遮光膜の製造にも応用可能である。

10 【0017】

【作用】本発明は、一定の組成からなる窒化クロムをスパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料として用いるので、スパッタリング法もしくは真空蒸着法を施している最中にクロムを酸素や窒素等と反応させる従来の方式と比べて、成膜時の真空室内のガス圧力の制御が容易である。

【0018】詳しくは、例えばスパッタリングの際の真空室内的放電ガスであるアルゴン等の不活性ガス圧力の制御だけで、最適な条件のもとで形成された膜の結晶粒の大きさ、表面の平滑性および光学的特性等が変化しない範囲で、一定の組成を有したクロムを主成分とする窒化クロム遮光膜の内部応力を制御できる。

【0019】また、成膜時に窒素等の異種元素をガスとして導入する必要がないので、窒素等のガスとアルゴン等の不活性ガスとの真空室内での分圧や全圧の制御上のバラツキを軽減するために、品質の安定した窒化クロム遮光膜を形成することができる。以下、本発明の実施例を示すが、この発明は実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

20 【0020】

【実施例】表面を精密に研磨した合成石英ガラス基板上に、平板型直流マグネットロン・スパッタリング装置にて、窒素含有量が6重量パーセントの窒化クロムからなるターゲットを用いて、アルゴンガス圧力0.3Paの下でスパッタリング法を施し、厚さが約1000Åの窒化クロム遮光膜を形成した。

【0021】この窒化クロム遮光膜はXRD解析の結果によると、Crと $\beta$ Cr<sub>2</sub>Nとからなる結晶構造を有しており、SEMを用いて10万倍で観察しても結晶粒が確認できないくらいに緻密な膜であった。また、得られた窒化クロム遮光膜を有するフォトマスクブランクを濃硫酸／過酸化水素水=3/1（容量比）からなる混合液に2時間浸漬したにもかかわらず、溶解による膜厚の減少や光学濃度の変化は無かった。さらに、前記の条件で作製した窒化クロム遮光膜の、内部応力による基板の反りの変化量は、既存のクロム単層膜の場合と比較したところ、僅か10分の1未満であった。

【0022】次に、前記の条件の下で、光学濃度値が3.0になるように膜厚を制御したフォトマスクブランクを作製し、回転塗布法により窒化クロム遮光膜上にフ

30

40

50

5

オトレジスト層を形成し、その後に所定のパターンを有するマスクを介して露光装置を用いて露光し、現像処理を施し、その後に残ったフォトレジストのパターンをエッチングマスクとして、前記窒化クロム遮光膜をいわゆるクロムエッチャントを用いてエッチングした。

【0023】得られた窒化クロム遮光膜からなるパターンは、現在市販されているクロム単層膜のパターンと比較したところ、テーパーが無くしかも形状が良好なものであった。

【0024】

【比較例】実施例と同様に平板型直流マグネットロン・スパッタリング装置を用いて、合成石英ガラス基板上にスパッタリング法を施した。但し、金属クロム製ターゲットを用い、かつ成膜中はアルゴンガスに窒素ガスを導入し、アルゴンガス中の窒素ガス分圧を変えて、全ガス圧力0.3Paの下で、厚さが約1000Åの窒化クロム遮光膜を形成した。

【0025】その結果、窒素ガス分圧が23%の場合、前記実施例と同じ結晶構造を有する窒化クロム遮光膜が得られたが、その内部応力は前記実施例と比較して約2倍という大きな値であった。また、実施例と同じ光学濃度値3.0を得るために、膜厚をさらに50Å程度も厚くする必要があった。

6

【0026】次に、窒化クロム遮光膜の内部応力が小さくなる窒素ガス分圧15%の条件下で作製したところ、窒化クロム遮光膜は濃硫酸／過酸化水素水=3/1(容積比)混合液に対して、十分な耐性が得られておらず前記実施例の場合ほどには遠く及ばなかった。

【0027】

【発明の効果】以上、詳細に述べたように、本発明によればスパッタリング・ターゲットもしくは蒸発源材料が、窒素を含有したクロムであり、好ましくは窒素含有量が3~15重量パーセント、特に6~12重量パーセントというある一定した組成の化合物であることから、成膜時の真空室内的ガス圧力の適切な制御が格段に容易になり、特にスパッタリング法の場合には、真空室内での放電ガスとしてのアルゴン等の不活性ガス圧力のみの制御のもとで、緻密な結晶粒が形成可能なガス圧力の範囲を維持しつつ、光学的特性、内部応力等を良好な品質で製造する安定して制御し(窒化)クロム遮光膜を形成することができる。したがって、内部応力の低くなるように制御された一定の組成の窒化クロム遮光膜を有するフォトマスクプランクを安定して容易に製造することができ、前記のような高品質のフォトマスクを安定して製造するために供することができる。

---

#### フロントページの続き

(72)発明者 大嶋 敬

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 対比地 武博

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-9847

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 03 F 1/14識別記号 庁内整理番号  
F 7369-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)1月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フォトマスクプランク及びフォトマスク

⑯ 特 願 平2-110298  
⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑮ 発明者	三井 勝	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑮ 発明者	前田 佳男	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑮ 発明者	牛田 正男	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑯ 出願人	ホーヤ株式会社	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	
⑯ 代理人	弁理士 後藤 洋介	外2名	

## 明細書

## 1. 発明の名称

フォトマスクプランク及びフォトマスク

## 2. 特許請求の範囲

1. 透光性基板上に、反射防止膜と遮光性薄膜とが順次積層されたフォトマスクプランクに於いて、前記反射防止膜は、クロム炭化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含み、該反射防止膜の膜化度が、その厚さ方向において前記透光性基板から前記遮光性薄膜に向かって減少することを特徴とするフォトマスクプランク。

2. 請求項1記載のフォトマスクプランクにおける前記反射防止膜及び前記遮光性薄膜を選択的にエッチングしてなるフォトマスク。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体集積回路及び高密度集積回路

などの製造工程において使用されるフォトマスクプランク及びフォトマスクに関する。

## 〔従来の技術〕

半導体集積回路を製造するためには、シリコンウェハ等の半導体基板に所定のパターンを形成する必要がある。この際、周知のように、所定のパターンを有するフォトマスクが用いられる。又、このフォトマスクを製作する為に、フォトマスクプランクが使用される。

このフォトマスクプランクとして、従来より、透光性基板上に遮光性薄膜を設けたものが知られている。透光性基板としては例えば石英ガラス等が使用される。遮光性薄膜の材料としては耐久性の点で有利な金属クロムが用いられる。また、遮光性薄膜の製造方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法等が採用される。

フォトマスクは、このフォトマスクプランクから次に述べるフォトリソグラフィー法により製作される。

先ず、フォトマスクプランクの遮光性薄膜上に

フォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する。次にこのフォトレジスト膜を所望のパターンを有するマスターマスクを使用して露光する。次にレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する。

次に所定のエッチング液にて遮光性薄膜をエッチングする。この際、遮光性薄膜をジャストにエッチングしてもクロム膜が部分的に残留してクロム残りとして残ることもある。また、パターン線幅の微調整を行うため、予め、所望の線幅よりやや広い線幅パターンを形成し、かかるのち、所望の線幅になるまで線幅コントロールすることもある。このようなクロム残りの除去や線幅のコントロールの為に、ジャストにエッチングした後、断続的にジャストエッチング時間+30~50%オーバーエッチングする事も一般的に行われている。

さらにレジストパターンを除去してフォトマスクを得る。

このようにして得られたフォトマスクは、ハーフマスクとして通常數十回又はそれ以上使用され

る。また、その使用毎に超音波洗浄またはスクラブ洗浄といったマスク洗浄も行われる。

しかし、このようなフォトマスクプランクにおいては、金属クロムからなる遮光性薄膜の表面及び裏面の光反射率が高いので、マスクのパターン合わせの際、マスク合わせ精度が劣るという欠点を有している。

そこで、本願出願人は、パターン精度を向上させる為に、遮光性薄膜の表面及び裏面に反射防止膜を設けたフォトマスクプランクを提案した（例えば、特公昭62-37385号公報参照）。

即ち、この提案されたフォトマスクプランクは、第4図に示されるように、透光性基板1上に、第1層膜2'、第2層膜3、及び第3層膜4として、それぞれ反射防止膜、遮光性薄膜、及び反射防止膜とが順次積層されている。第1層膜（第1反射防止膜）2'としてはクロム炭化物及びクロム窒化物を含有するクロム炭化窒化物膜が使用される。第2層膜（遮光性薄膜）3としては金属クロムからなるクロム膜が使用される。第3層膜（第2反

射防止膜）4としてはクロム酸化物及びクロム窒化物を含有するクロム酸化窒化物膜が使用される。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記提案されたフォトマスクプランクを上述したフォトリソグラフィー法によってオーバーエッチングしていくと、第4図に示されるように、透光性基板1上に成膜された第1層膜（第1反射防止膜）2'のサイドエッチング速度が膜の厚さ方向に対して均一でない。特に、透光性基板1との界面付近において、サイドエッチング速度が非常に速くなる。その為、第1層膜（第1反射防止膜）2'の断面形状が、第4図に示されるような、オーバーハング的断面形状となる。

このようなオーバーハング的断面形状になると、微細な線幅のコントロールが難しくなる。また、第3層膜（第2反射防止膜）4上のレジスト膜を除去してフォトマスクを作成し、上述したマスク洗浄を行った場合、パターンが欠損しやすくなる。さらに、半導体基板に所定のパターンを形成

したときに、その欠損がそのまま転写される虞があった。

本発明の目的は、エッチング工程におけるオーバーエッチング時に発生する断面形状の悪化を防止することができるフォトマスクプランクを提供することにある。

本発明の他の目的は、パターンの線幅のコントロールを容易に行うことができるフォトマスクプランクを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、マスク洗浄によるパターンの欠損を防止することができるフォトマスクプランクを提供することにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明によるフォトマスクプランクは、透光性基板上に、反射防止膜と遮光性薄膜とが順次積層されたフォトマスクプランクに於いて、前記反射防止膜は、クロム炭化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含み、該反射防止膜の酸化度が、その厚さ方向において前記透光性基板から前記遮光性薄膜に向かって減少することを特徴とする。

## 〔作用〕

透光性基板上に成膜された反射防止膜は、クロム炭化窒化酸化物からなり、クロムを空化及び酸化させることによって基板側から入射する光の反射率を低下させることができる。そして、反射防止膜の酸化の度合を膜厚方向に変化されることによって、サイドエッティング速度を抑制し、所定の断面形状を得ることができる。また、クロムを炭化させることにより、反射防止膜のエッティング速度をその上に積層する遮光性薄膜のエッティング速度に合わせることができる。

## 〔実施例〕

以下、本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施例によるフォトマスクブランクの構造を示す縦断面図である。

本実施例のフォトマスクブランク6は、第1反射防止膜2が相違している点を除いて第4図に示されたものと同様の構成を有する。第1反射防止膜2はクロム炭化窒化酸化物からなる。第1反射

膜2は、膜厚：300Å形成する。

次に、上記ターゲットを用いて、スパッタリング法により、モル比率：Ar 50%，CH<sub>4</sub> 5%の混合ガス雰囲気中（2×10<sup>-3</sup>Torr）にて、クロム炭化物による遮光性薄膜3を第1反射防止膜2上に、膜厚：700Å形成する。

更に、上記ターゲットを用いて、スパッタリング法により、モル比率：Ar 80%，NO 20%の混合ガス雰囲気中（1.3×10<sup>-3</sup>Torr）にて、クロム窒化物及びクロム酸化物を含むクロム炭化酸化物による第2反射防止膜4を遮光性薄膜3上に、膜厚：250Å形成する。

これにより、フォトマスクブランク6が製作される。

このようにして製作されたフォトマスクブランク6は、光学濃度が3.0であり、波長436nmに対する光反射率が、表面11%，裏面13%と両面低反射膜としての特性を有している。

次に、このフォトマスクブランク6から第2図に示されようなフォトマスク11を作製する方法

防止膜2は、後述するように、酸化度が、透光性基板1から遮光性薄膜3へ厚さ方向へ小さくなっている。

次に、フォトマスクブランク6の製作方法について説明する。

先ず、表面及び裏面を精密研磨した石英ガラスからなる透光性基板1を容易する。本実施例の透光性基板1の寸法は、5インチ×5インチ×0.09インチである。

次に、クロムのターゲットを用いて、反応性スパッタリング法により、モル比率：Ar 50%，CH<sub>4</sub> 5%，N<sub>2</sub> 40%，O<sub>2</sub> 5%の混合ガス雰囲気中（2×10<sup>-3</sup>Torr）にて、クロム炭化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含むクロム炭化窒化酸化物による第1反射防止膜2を透光性基板1上に、膜厚：300Å形成する。

ここで、クロム酸化物における酸化度を増大させるとエッティング速度が遅くなる事を考慮し、第3図に示されるように、酸化度を膜の厚さ方向に對して、透光性基板1上に近いほど大きくし、遠

について説明する。

先ず、フォトマスクブランク6の第2反射防止膜4上に、ポジ型フォトレジストを塗下し、スピノコート法により膜厚5000Åのレジスト膜を形成する。ポジ型フォトレジストとしては、例えば、ヘキスト社製AZ1350を使用する。

次に、所望の線幅（例えば、2μm）のパターンを有するマスターマスクを通して、レジスト膜を紫外線により露光する。

次に現像液（例えば、AZ専用現像液）にて被露光部を現像し、レジストパターンを形成する。

次に、エッティング液にて、露出した第2反射防止膜4、遮光性薄膜3、第1反射防止膜2と断続的にエッティングする。エッティング液としては、例えば、硝酸第2セリウムアンモニウム169gと過塩素酸（70%）42mlに純水を加えて1000mlにした溶液（20℃）が使用される。

この際、ジャストにエッティングするのに58秒要した。更に、断続的に、ジャストエッティング時間+50%（29秒）オーバーエッティングした。

この時の断面形状を観察したところ、従来のようなオーバーハング的断面形状にはなっていない。また、膜の厚さ方向に対して、サイドエッチング速度が極めて均一になった事が裏付けられた。また、この時のサイドエッチング速度は $0.06 \mu\text{m}/10\text{秒}$ であった。このサイドエッチング速度は、従来のサイドエッチング速度( $0.09 \mu\text{m}/10\text{秒}$ )より改善されている。従って、微細な幅のコントロールが容易になった。

次に、レジスト剥離液(例えば、熱濃硫酸)により、レジストパターンを剥離してフォトマスク11を作製した。

こうして作製されたフォトマスク11を所定の超音波洗浄機により、超音波洗浄する。この超音波洗浄は、例えば、超純水により超音波の出力600W、周波数28kHzで行う。洗浄後のパターン欠落数を調べたところ、パターンの欠落は認められなかった。従って、本発明によって得られたフォトマスク11は、シリコンウェハ等の半導体基板に所定のパターンを形成するものとして最

適である。

以上、本発明を実施例によって説明してきたが、本発明はそれに限定されず、以下に述べるような変形例を含む。

先ず、上記実施例では、透光性基板1として石英ガラスを用いたが、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミニボロシリケートガラスや、他の硝種のガラスであってもよい。第1反射防止膜2においての混合ガス比率は、所望の反射率及びエッチング速度等に応じて選定すればよい。また、それに応じて、クロム酸化物における酸化度も連続的または断続的でもよく、それらの組合せであってもよい。その酸化度の度合も必要に応じて変化させてもよい。第1反射防止膜2上に形成する遮光性薄膜3及び第2反射防止膜4の混合ガス比率も、所望の特性に応じて選定すればよい。また、この混合ガスに限らず、他のガスを用いてもよい。更に、上記実施例では、第1反射防止膜2、遮光性薄膜3及び第2反射防止膜4の組合せを用いているが、第1反射防止膜

2及び遮光性薄膜3のみの組合せであっても良い。次に成膜方法としても、反応性スパッタリング法に限定せず、他のスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等を使用してもよい。さらに、レジストも上記実施例で用いたものに限定されず、電子線及びX線感応レジストであってもよい。

尚、雰囲気中における酸素の好ましい含有量は、2モル%~20モル%の範囲である。2モル%より少ないと、サイドエッチング速度を抑制することが困難になる。一方、20モル%より大きいと、反射防止膜の遮光性が失われたり、クロムが残留して、これによりパターンの不良を引き起こすことになる。

#### 〔発明の効果〕

以上の説明より明らかなように、本発明によれば、透光性基板上に形成した反射防止膜を、クロム酸化物、クロム窒化物及びクロム酸化物を含むクロム炭化窒化酸化物とし、その反射防止膜の酸化度を、透光性基板から遮光性薄膜へ厚さ方向に

小さくしたので、オーバーハング的断面形状になることを防止し、サイドエッチング速度を遅くすることにより、微細パターンのコントロールが容易になり、マスク洗浄によるパターンの欠損を防止することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

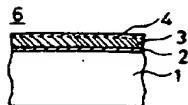
第1図は本発明の一実施例によるフォトマスクプランクの構造を示す縦断面図、第2図は第1図のフォトマスクプランクから製作されたフォトマスクの構造を示す縦断面図、第3図は第1図中の第1反射防止膜の酸化度の膜厚方向の割合を示す図、第4図は従来のフォトマスクプランクからフォトマスクを製作する工程を示す縦断面図である。

1…透光性基板、2…第1層膜(第1反射防止膜)、3…第2層膜(遮光性薄膜)、4…第3層膜(第2反射防止膜)、6…フォトマスクプランク。

代理人(7783)弁理士池田憲保

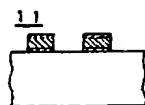
第1図

- 6: フォトマスクブランク  
 1: 遷光性基板  
 2: 第1反射防止膜  
 3: 遷光性薄膜  
 4: 第2反射防止膜

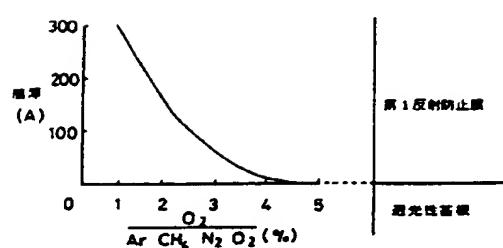


第2図

- 11: フォトマスク



第3図



第4図

- 1: 遷光性基板  
 2: 第1層膜 (反射防止膜)  
 3: 第2層膜 (遷光性薄膜)  
 4: 第3層膜 (反射防止膜)  
 5: レジスト膜

